

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE DUGLEUX

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

Première thèse :

RECHERCHES SUR L'INFLAMMATION SPONTANÉE ET LA CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DE L'ACÉTAL DIÉTHYLIQUE

Deuxième thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

MISE AU POINT D'UN NOUVEL APPAREIL D'ANALYSE DES GAZ

soutenues le 10 juin 1949, devant la commission d'examen

MM. PASCAL.....	<i>Président.</i>
RIBAUD.....	} <i>Examineurs.</i>
LAFFITTE...	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

N^{os} 1, 6, 8, 9. — 1950

PARIS

RECHERCHES
SUR L'INFLAMMATION SPONTANÉE
ET LA CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION
DE L'ACÉTAL DIÉTHYLIQUE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547113_0008

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE DUGLEUX

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

Première thèse :

RECHERCHES SUR L'INFLAMMATION SPONTANÉE ET LA CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DE L'ACÉTAL DIÉTHYLIQUE

Deuxième thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

MISE AU POINT D'UN NOUVEL APPAREIL D'ANALYSE DES GAZ

soutenues le 10 juin 1949, devant la commission d'examen

MM. PASCAL.....	<i>Président.</i>
RIBAUD.....	} <i>Examineurs.</i>
LAFFITTE...	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Nos 1, 6, 8, 9. — 1950

—
PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM. T	Botanique.	WYART.....	Minéralogie.
G. JULIA..... T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	TEISSIER..... T	Zoologie.
A. DENJOY..... T	Théorie des Fonctions et Topologie.	MANGENOT..... T	Biologie végétale.
L. LUTAUD..... T	Géographie physique et Géologie dynamique.	P. AUGER..... T	Physique quantique et relativité.
E. DARMOIS..... T	Enseignement de Physique.	MONNIER.....	Physiologie générale.
Robert LÉVY..... T	Physiologie comparée.	PIVETEAU.....	Géologie.
Henri VILLAT..... T	Mécanique des fluides et applications.	ROCARD..... T	Physique.
Ch. JACOB..... T	Géologie.	H. CARTAN.....	Calcul différentiel.
P. PASCAL..... T	Chimie générale.	SCHAEFFER..... T	Physiologie des fonctions.
M. FRÉCHET..... T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).
M ^{me} RAMART-LUCAS. T	Chimie organique.	FAVART.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
Foch..... T	Mécanique physique et expérimentale.	COULOMB..... T	Physique du globe.
PAUTHENIER..... T	Electrotechnique générale.	M ^{lle} COUSIN..... T	Biologie animale (P. C. B.).
DE BROGLIE..... T	Théories physiques.	CHRÉTIEN.....	Chimie (P.C.B.).
JOB..... T	Chimie générale.	DRACH.....	Zoologie.
PRENANT..... T	Anatomie et Histologie comparées.	KASTLER.....	Physique.
COMBES..... T	Physiologie végétale.	CHATELET..... T	Arithmétique et théorie des nombres.
GARNIER..... T	Géométrie supérieure.	ÉPHRUSSI..... T	Génétique.
PÉRÈS..... T	Mécanique rationnelle.	WURMSER..... T	Biologie physico-chimique.
HACKSPILL..... T	Chimie minérale.	BAUER..... T	Chimie - Physique.
LAUGIER..... T	Physiologie générale.	RIVIÈRE.....	Géologie (P. C. B.).
TOUSSAINT..... T	Technique aéronautique.	GAUTHERET.....	Biologie végétale (P.C.B.).
M. CURIE..... T	Physique (P. C. B.).	LUCAS.....	Physique.
G. RIBAUD..... T	Hautes températures.	MAX MORAND.....	Physique.
CHAZY..... T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	ARNULF.....	Optique appliquée.
CROZE..... T	Physique théorique et physique céleste.	A. THOMAS.....	Évolution des êtres organisés.
DUPONT..... T	Théories chimiques.	SOLEILLET.....	Physique.
VALIRON..... T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	FORTIER.....	Mécanique expérimentale des fluides.
BARRABÉ..... T	Géologie structurale et géologie appliquée.	DANJON..... T	Astronomie.
VAVON..... T	Analyse et mesures chimiques.	FROMAGEOT.....	Chimie biologique.
G. DARMOIS.....	Mathématiques générales.	LAPORTE.....	Physique générale et Radio-activité.
J. BOURCART..... T	Géographie physique et géologie dynamique.	JANET.....	Mathématiques générales.
AUBEL..... T	Chimie biologique.	PETIT..... T	Biologie maritime.
M ^{me} JOLIOT-CURIE. T	Physique générale et Radio-activité.	QUENEY..... T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
PLANTEFOL..... T	Botanique.	GALLIEN.....	Biologie animale (P.C.B.).
CABANNES..... T	Recherches physiques.	EICHORN.....	Biologie végétale (P.C.B.).
GRASSÉ..... T	Évolution des êtres organisés.	DE CUGNAC.....	Biologie végétale (P.C.B.).
PRÉVOST..... T	Chimie organique.	LAVAL.....	Physique (P.C.B.).
BOULIGAND..... T	Application de l'analyse à la Géométrie.	M ^{lle} CAUCHOIS.....	Chimie-Physique.
CHAUDRON..... T	Chimie appliquée.	THELLIER.....	Physique du Globe.
		AUDUBERT.....	Electrochimie.
		L'HÉRITIER.....	Génétique.
		GRIVET..... T	Radio Électricité.
		PONCIN.....	Mécanique des Fluides.
		THIRY..... T	Mécanique appliquée.
		DUBREIL.....	Mathématiques générales.
		QUELET.....	Chimie PCB.
		JUNG.....	Géologie.

Secrétaire..... CH. MONIER.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE

M. P. LAFFITTE
PROFESSEUR A LA SORBONNE

Hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Le travail que nous allons exposer a été effectué au laboratoire de chimie P. C. B. de la Faculté des Sciences.

Nous sommes heureux d'exprimer notre très vive et très sincère reconnaissance à notre Maître, M. P. LAFFITTE, professeur à la Sorbonne, qui nous a suivi pendant tout le cours de ces recherches.

Nous prions M. le professeur P. PASCAL, membre de l'Institut, d'agréer l'expression de notre profonde gratitude d'avoir bien voulu nous faire l'honneur de présider cette thèse.

Nous adressons tous nos remerciements à M. le professeur G. RIBAUD, membre de l'Institut, qui nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury, ainsi qu'à M. le professeur AUDUBERT et à M. le professeur F. CHAMPETIER pour l'intérêt qu'ils ont porté à nos recherches.

Tous nos remerciements vont également à M. POMEY, directeur du Laboratoire de Recherches de Chimie des Usines Renault, dont les renseignements concernant la préparation de l'acétal et un échantillon de ce produit nous ont été si utiles.

Que notre camarade FRELING, chargé de recherches au C. N. R. S., qui nous a souvent aidé de ses précieux conseils, trouve ici le témoignage de notre reconnaissance.

RÉSUMÉ

L'étude de l'inflammation et de la cinétique de la combustion des mélanges air-acétal diéthylique caractérise quatre types de phénomènes :

A basse température, des flammes froides qui ne provoquent pas de variation de pression et dont la période d'induction est faible.

Une oxydation lente accompagnée d'une luminescence pendant laquelle la vitesse de réaction est sensiblement constante.

A haute température, un domaine d'inflammation normale limité par une courbe simple et à basse pression, une zone d'inflammation de l'oxyde de carbone formé pendant l'oxydation lente.

Leur évolution est étudiée en fonction de la concentration, de la pression, de la température, du diamètre du récipient et de la présence d'un gaz inerte.

Pour un domaine d'inflammation donné, la période d'induction τ , la pression et la température absolue sont reliées par l'équation :

$$\tau p^n e^{-\frac{E}{RT}} = C^{te} \quad \text{et} \quad A = \frac{E \log e}{n R}$$

relie la valeur de l'énergie d'activation E à celle du coefficient de température A de la limite.

Investigation on ignition and combustion cinetics of air-diethylic acetal mixtures point out four types of phenomena :

— *at low temperature, cool flames appear which do not give rise to pressure variations and of which the induction period is small.*

— *a slow oxidation with luminescence takes place while the reaction rate remains sensibly constant,*

— *at high temperature, a normal ignition zone appears limited by a simple curve and, at low pressure, a zone of ignition of carbon monoxide formed during the slow oxidation.*

Their evolution has been studied as a function of concentration, pressure, temperature, vessel diameter and presence of an inert gas.

For a given ignition zone, induction period τ , pressure and absolute temperature are related as follows :

$$\tau p^n e^{-\frac{E}{RT}} = C^{te} \quad \text{and} \quad A = \frac{E \log e}{n R}$$

gives a relation between the activation energy E and the temperature coefficient A of the limit.

INTRODUCTION

De nombreuses méthodes ont été mises au point dans le but de mesurer les températures d'inflammation des mélanges gazeux. Nous avons utilisé la méthode statique dite « du pyromètre », imaginée par MALLARD et LE CHATELIER (28) ; elle consiste à introduire brusquement le mélange combustible dans un récipient (pyromètre) préalablement vidé et porté à une température connue. La méthode a subi des perfectionnements successifs, elle a été complétée par l'étude

cinétique des vitesses de réaction $W = \frac{dp}{dt}$, l'analyse des produits en cours de combustion, la spectrographie, etc... Nous n'en donnerons pas la bibliographie, nous bornant à signaler les ouvrages de synthèse dans lesquels elle est décrite (7) (18) (40) (32) (33) (25) (21) (22).

Les divergences des phénomènes physico-chimiques étudiés et particulièrement de l'oxydation avec la cinétique classique donnent

naissance à la théorie des réactions en chaînes. Dans le cas le plus général, rupture dans le volume et sur les parois, la vitesse W d'une réaction est sensiblement liée au temps par l'équation :

$$W = \frac{n_0}{\delta - \beta - \frac{1}{\nu}} \left[e^{\left(\delta - \beta - \frac{1}{\nu} \right) \frac{t}{\Delta\tau}} - 1 \right] \quad (1)$$

où β représente la probabilité d'interruption de la chaîne à chaque maillon, δ la probabilité de ramification, ν la longueur moyenne de la chaîne non ramifiée interrompue uniquement sur les parois et $\Delta\tau$ le temps nécessaire au développement d'un maillon de la chaîne (41).

La vitesse est donc la forme $W = A (e^{\varphi t} - 1)$ et $W \simeq Ae^{\varphi t}$ pour les valeurs élevées de t .

On peut admettre que l'explosion se déclanche lorsque la vitesse atteint une certaine valeur critique W_k au bout d'un temps τ .

On aura :

$$W_k = A e^{\varphi\tau} \quad (2)$$

$$\text{et :} \quad \varphi\tau = Cte \quad (3)$$

Nous savons que φ est une fonction des probabilités de ramification et d'interruption de la chaîne à chaque maillon ainsi que du temps nécessaire à la formation de chaque maillon. Elle est reliée aux conditions expérimentales par :

$$\varphi = K p^n \left(1 + a \frac{p_i}{p} \right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

K dépend du mélange étudié et du récipient où a lieu l'expérience, p est la somme des pressions partielles de comburant et de carburant, p_i la pression partielle de gaz inerte, T la température absolue, a , n , E des constantes (42).

Ces valeurs peuvent être déterminées à partir des périodes d'induction au moyen des équations (3) et (4) qui donnent :

$$\frac{K}{\tau} = p^n \left(1 + a \frac{p_i}{p} \right) e^{-\frac{E}{RT}}$$

En particulier n et E sont obtenues, dans des conditions expérimentales données, en traçant les courbes :

$$(6) \quad \log \tau = \left(\frac{E}{R} \log e \right) \frac{1}{T} + Cte$$

à pression constante

$$(7) \quad \log \tau = -n \log p + Cte$$

à température constante. Elles doivent être des droites si E et n sont des constantes.

p peut alors représenter la pression totale, en effet :

$$\log (p_c + p_{O_2}) = \log p_{tot} + Cte.$$

Supposons que les périodes d'induction varient peu le long de la courbe qui limite le domaine d'explosion. Les équations (3) et (4) donnent alors :

$$\varphi\tau = K \tau p^n \left(1 + a \frac{p_i}{p} \right) e^{-\frac{E}{RT}}$$

qui devient

$$p^n e^{-\frac{E}{RT}} = Cte$$

et, en prenant les logarithmes :

$$\log p = \frac{A}{T} + B$$

avec

$$A = \frac{E \log e}{n R} \quad (8)$$

A est appelé coefficient de température de la limite. En faisant intervenir les densités dans la démonstration précédente, nous aurions obtenu :

$$\log \frac{p}{T} = \frac{A}{T} + B \quad (9)$$

L'oxydation lente et l'inflammation des hydrocarbures paraffiniques ainsi que la combustion de certains autres corps ont permis la vérification des lois précédentes et des principaux critères des réactions en chaînes, en particulier :

la possibilité d'augmenter la vitesse d'oxydation d'un mélange donné en y ajoutant un gaz inerte.

Une intervention de ce gaz inerte différente de celle que prévoient sa chaleur spécifique et sa conductibilité thermique.

L'intervention des dimensions du récipient de mesure et de l'état de ses parois.

Nous verrons jusqu'à quel point il est possible d'étendre ces résultats à l'étude de l'oxydation de l'acétal diéthylique.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DIRECTE DE L'INFLAMMATION SPONTANÉE DE L'ACÉTAL DIÉTHYLIQUE

Méthode et appareillage.

L'appareil initial de MALLARD ET LE CHATELIER a été perfectionné par les différents chercheurs qui l'ont utilisé. Nous citerons parmi eux : MASON et WHEELER (27), KOWALSKY, SAGULIN, KOPP et SEMENOFF (39), PRETTRE (34), BARON (4) et FRELING (45) pour symboliser quelques étapes. Il se compose de quatre groupes fondamentaux (Fig. 1) :

longueur et 15,5 mm de diamètre, à une extrémité duquel aboutissent deux canalisations : l'une de 6 mm de diamètre pour faire le vide, l'autre capillaire (2 mm) pour introduire le mélange gazeux. L'extrémité opposée est fermée par une plaque de silice transparente à faces planes et parallèles. La température, uniformisée par un manchon d'acier inoxydable, est mesurée au moyen d'un couple étalon platine-platine rhodié à 10 % t_c . Un tampon d'amiante et une

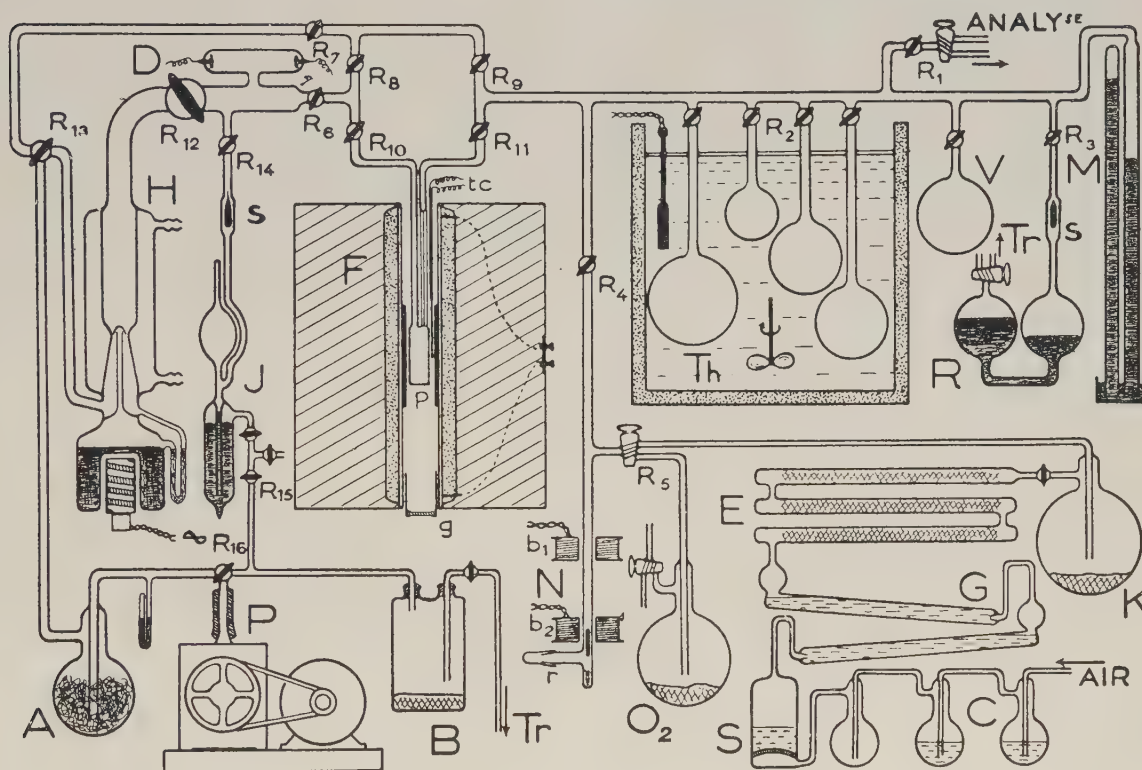


FIG. 1.

1) **Vide.** — Une partie quelconque de l'appareil peut être mise en relation avec la trompe à vapeur de mercure H, la pompe à palettes P ou la trompe à eau Tr. Une jauge de Mac Leod J contrôle le vide obtenu.

2) **Pyromètre et four.** — Le pyromètre ϕ est un cylindre en silice opaque, de 125 mm de

longueur et 15,5 mm de diamètre, à une extrémité duquel aboutissent deux canalisations : l'une de 6 mm de diamètre pour faire le vide, l'autre capillaire (2 mm) pour introduire le mélange gazeux. L'extrémité opposée est fermée par une plaque de silice transparente à faces planes et parallèles. La température, uniformisée par un manchon d'acier inoxydable, est mesurée au moyen d'un couple étalon platine-platine rhodié à 10 % t_c . Un tampon d'amiante et une

3) **Stockage et préparation des mélanges gazeux.** — Les mélanges sont faits par synthèse. Une ampoule contenant une quantité connue d'acétal pur et anhydre est introduite dans r ,

les ballons contenus dans le thermostat Th sont ensuite vidés ainsi que les canalisations de jonction. Après la fermeture de R₉, l'ampoule est brisée par la chute d'une masse de fer produite au moyen des deux bobines b₁ et b₂. De l'air sec et privé de CO₂ (C S G E) est alors introduit en quantité telle que le rapport de la pression partielle d'acétal à la pression totale du mélange final soit égal à la concentration désirée. Dans le cas de mélanges suroxygénés, le robinet R₅ permet d'admettre de l'oxygène pur et sec. Avant d'être utilisé, le mélange séjourne au moins 24 heures dans la réserve pour être parfaitement homogène. La pompe de Töpler R est utilisée, en cours d'expérience, pour faire passer les gaz d'un des ballons de la réserve dans un autre et obtenir une pression plus élevée.

4) Contrôle analytique de la concentration.

— Deux causes d'erreurs sont susceptibles de fausser la valeur de la concentration :

a) Utilisation de la loi des gaz parfaits. La signification relative de la concentration calculée à partir des pressions partielles est suffisante, elle permet de comparer les différents mélanges soit entre eux, soit avec le mélange stoechiométrique soit avec les résultats donnés par l'analyse. En effet, dans tous ces calculs, la même hypothèse est utilisée.

b) Absorption d'une certaine quantité d'acétal par la graisse des robinets. Une fraction (100 cm³ environ) du mélange contenu dans la réserve est prélevée et brûlée sur une spirale de platine, le dosage du CO₂ permet de connaître la concentration en acétal. Seules les concentrations supérieures à 2 % doivent subir une légère correction.

Acétal diéthylique. — La purification de deux échantillons provenant, l'un de la réaction d'addition entre l'acétylène et l'alcool éthylique (36) (37), l'autre de la réaction de l'acétal-déhyde sur l'alcool éthylique en présence de chlorure de calcium (8) (1) (13), nous a conduit à deux fractions de constantes identiques et égales à :

$$P.E = 103,6^{\circ} \text{C} (763 \text{ mm}) \text{ à } 0,1^{\circ} \text{C près}$$

$$n_D = 1,3818 \text{ à } 20^{\circ} \text{C}$$

$$D_4^0 = 0,8449$$

L'acétal pur a été conservé à l'abri de la lumière en ampoules scellées sous vide. La bibliographie (1) ne nous donnant pas de précisions suffisantes sur les tensions de vapeur au voisinage de la température ordinaire, nous les avons mesurées par la méthode d'opposition :

<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>
8,5	14,0	35	57	77	325
12	17,0	37,3	62,3	79	346,5
16,2	20,8	43,2	83,4	83,5	410,5
19	24,4	47,3	100	85	428,5
21,2	28,3	51	118	90	500,5
25,5	34,9	56	144	95	586
26,8	36,9	61	178	98	649
29	41,2	66	217		
32,1	49	72	271		

(*t* est donnée en ° C et *p* en mm. de mercure).

Diagrammes d'inflammation des mélanges air-acétal diéthylique.

Tous les diagrammes (température, pression) que nous avons déterminés pour différentes concentrations, se divisent en deux groupes de régions bien distinctes (fig. 2, 4, 6).

Le premier (régions I et II) se trouve au-dessous d'une limite qui varie entre 520 et 580°, les phénomènes lumineux, toujours très faibles, sont des flammes froides (I) et des luminiscences (II).

Le second (régions III et IV) correspond aux températures élevées, l'inflammation est violente et lumineuse, les limites sont faciles à déterminer.

En dehors de ces quatre régions, aucun phénomène lumineux n'a été observé.

Mélange air-acétal à 2,7 % (12).

Région I. — Délimitée par la courbe A B C D E [B (262°, 288 mm) ; C (332°, 486 mm) ; D (394°, 438 mm)], elle est le siège de flammes froides dont nous étudierons d'abord l'évolution quand la température croît de A à E (fig. 2), la pression restant constante et égale à 600 mm par exemple.

Au voisinage de la limite inférieure A B, le phénomène prend l'aspect d'une luminosité bleu pâle dont le retard est maximum et égal à 4 s. La très faible intensité lumineuse ne permet pas de s'assurer de la propagation, signe caractéristique de la flamme et il est possible que le domaine A B C D E soit entouré d'une étroite bande de luminiscences. Lorsque l'on fait croître la température, le retard décroît et la flamme devient relativement plus lumineuse, **sa propagation est alors visible avec certitude.**

Après passage de la flamme froide, la masse gazeuse reste lumineuse pendant une durée (une à quelques secondes) qui croît en même temps que la température et dans de très grandes proportions au voisinage de ab (à 600 mm la durée totale passe de 7 à 19 s.). Après cette limite, une véritable luminescence tend à se séparer des deux premiers phénomènes (flamme froide et persistance de l'émission lumineuse) dont la durée totale décroît. Le retard de la flamme con-

460 mm par exemple, il n'y a pas de flamme froide entre 328° et 352°. Au-dessous de 438 mm, seule, la première boucle subsiste, l'intensité est très faible.

La portion BCD de la limite est particulièrement difficile à déterminer mais de nombreuses expériences nous ont montré que le point C est bien un point de rebroussement et non un maximum relatif.

En résumé, l'intensité de la flamme froide est

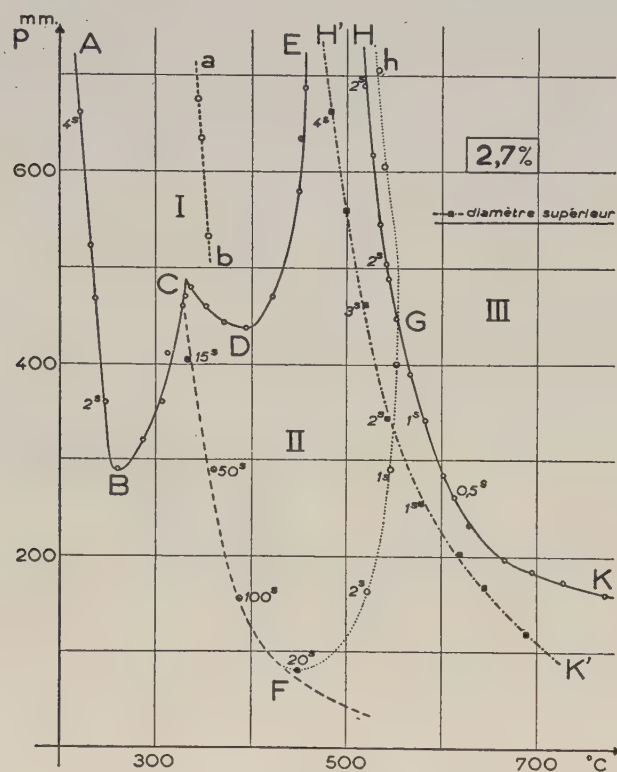


FIG. 2.

tinue à diminuer, elle prend naissance avant la fermeture du robinet d'admission, devient de plus en plus rapide, son diamètre et sa luminosité décroissent, la propagation restant nette. La luminescence qui succède, a une intensité croissante, sa durée qui était passée de 7 à 19 s. sur ab atteint 30 à 50 s. sur DE, elle est alors nettement séparée par un intervalle de quelques secondes de la flamme qui est très brève et dont le retard est pratiquement nul. La persistance de l'émission lumineuse qui la suivait devient imperceptible.

Au-dessous de 486 mm, l'évolution est identique à celle qui vient d'être décrite mais une discontinuité apparaît : pour une pression de

d'autant plus grande que la température est moins élevée (sauf au voisinage de AB) tandis que l'intensité et la durée de la luminescence qui lui succède croissent avec la température.

Une diminution de la pression d'admission entraîne évidemment une baisse de luminosité du phénomène mais son allure reste la même.

Région II. — La courbe CFG limite une région de luminescences. Après un certain retard, toute la masse gazeuse contenue dans le pyromètre devient lumineuse, l'intensité croît, passe par un maximum puis décroît lentement. Le retard et la durée du phénomène varient dans de grandes proportions à l'intérieur du domaine. A pression constante, ils diminuent réguliè-

ment lorsque la température croît. A la limite, les retards (notés sur la courbe) passent par un maximum égal à 100 s. situé à 388°, 156 mm environ.

Comme la flamme froide et les différents phénomènes qui lui succèdent, ces luminescences sont bleu clair et l'intensité, toujours très faible, croît avec la température et la pression.

La limite inférieure du domaine de luminescences n'est pas nette, en effet, le phénomène ne cesse pas brusquement, mais son intensité tend vers zéro. Cette limite rencontre celle des flammes froides en un point C' différent du point de rebroussement C (fig. 3), mais très voisin de celui-ci. Comme la précision de détermination de C/F est faible, nous ne lui avons pas donné de dénomination particulière dans les différents diagrammes que nous étudierons.

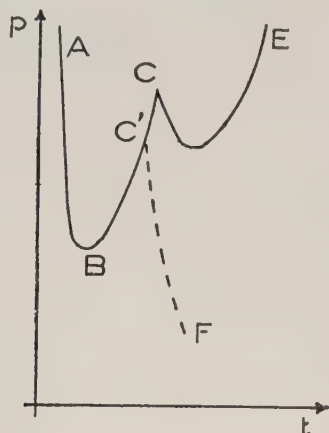


FIG. 3.

La limite supérieure FG ne correspond pas à la fin d'un phénomène physico-chimique mais simplement à celle de sa visibilité, l'étude que nous en ferons dans la seconde partie confirmera ce point de vue. La luminescence se confond avec l'émission thermique du pyromètre et des parois du four, il est probable que la courbe CF se prolonge comme l'indique la figure 2.

La détermination des deux courbes précédentes : A B C D E et C F G est très délicate, l'intensité lumineuse est extrêmement faible et, le long de la portion BC, les expériences sont difficilement reproductibles. Il en sera question plus loin.

Région III. — Délimitée par la courbe HK, elle est le siège de flammes normales. D'une grande intensité lumineuse, elles sont blanches et éblouissantes pour les hautes pressions, jaune tirant sur le vert pour les basses pressions au

voisinage de la limite et bleues à l'intérieur du domaine. La vitesse de propagation est beaucoup plus grande que pour les autres phénomènes, un choc est nettement perceptible dans l'appareil. La période d'induction, notée sur la courbe, décroît très rapidement à l'intérieur du domaine. Lorsqu'elle devient inférieure à la durée d'admission, le mélange brûle au fur et à mesure de son arrivée dans le pyromètre en donnant l'illusion de multiples flammes.

Pour les hautes valeurs de la pression et à basse température (région comprise entre GH et Gh), la luminescence de la région II est nettement visible avant la flamme, mais seulement dans un court intervalle de température (12° environ), le retard de la flamme devenant rapidement du même ordre que celui de la luminescence.

Nous donnons, ci-dessous, les coordonnées des points qui déterminent le diagramme de la figure 2.

Mélange air-acétal à 2 % (II).

La concentration de ce mélange est inférieure à celle du mélange stoechiométrique (2,4 %). L'allure du diagramme est analogue à celle que nous venons d'étudier mais une quatrième région apparaît entre 600 et 700° pour des pressions inférieures à celles de l'inflammation normale.

En général, les phénomènes sont moins lumineux et les retards plus faibles qu'à 2,7 % (fig. 4).

Région I. — B (257°, 396 mm) ; C (360°, 640 mm) ; D (385°, 570 mm environ).

Pour le mélange à 2,7 %, nous avons étudié l'évolution du phénomène lorsque la température croît de la limite AB à DE, les flammes froides du mélange à 2 % présentent une évolution identique : flamme froide d'abord simple, ensuite persistance de l'émission lumineuse qui subsiste quelques secondes après passage du front de flamme et enfin apparition d'une véritable luminescence qui se détache des deux premiers phénomènes dont l'ensemble devient de plus en plus bref. Ce sont toujours des phénomènes de chimie-luminescence, bleu pâle, beaucoup plus faibles qu'à 2,7 %. La propagation de la flamme froide devient difficile à observer et, comme nous avons étudié ce mélange en premier lieu, nous ne nous sommes pas cru alors en mesure d'affirmer son existence (II). Les retards sont très faibles, leur maximum, situé sur AB, atteint environ 2 secondes.

Nous n'avons pas pu déterminer de points précis sur la courbe CD, le passage de la flamme froide à la luminescence est impossible à déceler

TABLEAU I.

t	p	τ	INDICATIONS
°C	mm.	sec.	<i>Courbe A B C D E.</i>
221	662	4	
231	523	3,5	
236	468	2	
247	360	2	
259	290		
285	320	1	
306	360		
311	410		Durée totale = 6 s.
327	460		
330	470		
336	480		
352	460		
371	444		
394	438		
422	470		Durée totale = 50 s.
450	580		Durée totale = 30 s.
452	634		
456	688		
344	676		<i>Courbe ab.</i> La durée de la luminescence passe de 15 à 30 s.
347	635		7 19
354	532		20 28 (détermination peu précise).
332	404	15	<i>Courbe C F.</i>
360	290	50	
388	156	100	
450	80	20	
522	162	2,5	<i>Courbe F Gh.</i>
546	290	1	
552	400	1	
539	606	1	Limite à l'intérieur du domaine des flammes N.
533	706		
519	690	2,1	<i>Courbe HK.</i>
527	618	2,2	
535	546	1,8	
542	504	2	
544	489	2	La luminescence est encore visible.
552	448	1,6	?
567	390	1,2	La luminescence n'est plus visible.
583	342	0,9	
602	284	0,5	
614	261	0,6	} Flamme jaune verdâtre.
630	232	0,5	
667	196	<0,5	
696	184	»	
729	173	»	
771	160	»	

 (τ est la période d'induction à la limite).

dans cette région. De même, le point de rebroussement C étant situé à une pression trop élevée, nous n'avons pu mettre en évidence une limite analogue à la courbe *ab* du mélange à 2,7 %.

Mais une étude faite au voisinage de 700 mm montre que cette limite existe à peu près à la verticale du point C.

Région II. — Elle est analogue à celle qui a

été étudiée pour 2,7 %, les luminescences commencent à être visibles à une température un peu supérieure, les retards sont plus courts et leur maximum décalé vers des pressions plus élevées (385°, 300 mm).

A l'intérieur du domaine, pour une température donnée, la période d'induction augmente lorsque la pression décroît et, pour une pression donnée, le retard augmente lorsque la température décroît. Le long de la limite LM, en partant

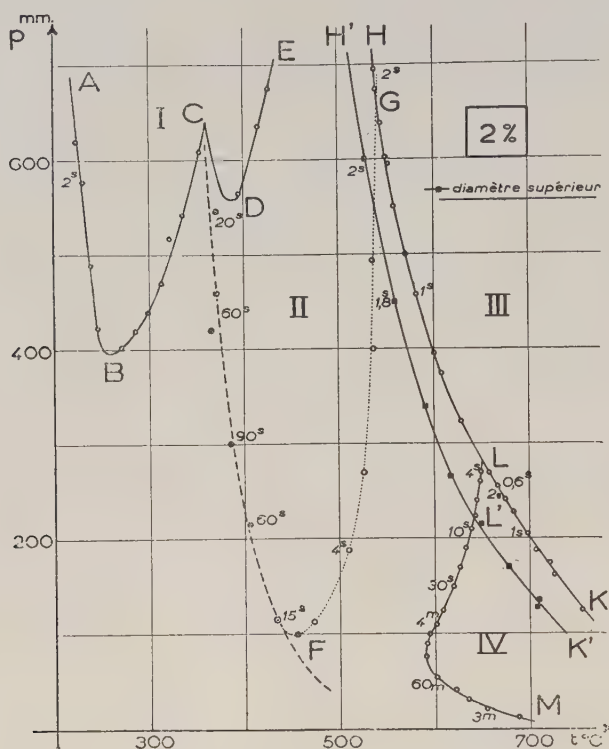


FIG. 4.

Région III. — Comme la précédente, elle ne présente aucune particularité nouvelle. Les flammes normales, obtenues à 2 %, ont des retards plus faibles, sont moins lumineuses et toujours bleues, d'un bleu d'autant plus foncé que la température est basse et la pression élevée.

La succession de la luminescence et de la flamme normale n'est visible que dans un intervalle de température très faible et à haute pression (au-dessus du point G).

Région IV. — Comprise entre les courbes LK et LM [L (651°, 283 mm)], cette région est caractérisée par des flammes à long retard. Ce sont des flammes bleu clair dont l'allure est analogue à celle des flammes normales mais elles sont moins lumineuses. La limite LK peut être déterminée par cette différence de luminosité mais la discontinuité des retards est beaucoup plus nette. A 667° par exemple, le retard passe de 0,5 s. à 2 s. lorsque la pression d'admission s'abaisse de 256 mm à 256-ε.

du point L, la valeur limite du retard croît pour atteindre un maximum égal à 1 heure (602°, 54 mm) puis décroît ensuite pour les faibles pressions. Au delà de (700°, 12 mm), la flamme n'est plus discernable, le four étant très lumineux. Pour la limite LK, il est possible de différencier les deux flammes jusqu'à 750° ; après cette température les retards sont trop faibles et trop voisins.

Courbes de retards isochrones. — Elles joignent, à l'intérieur du domaine (LK, LM), les points correspondant à des flammes de retards égaux à :

1 s. 4 s. 15 s. 30 s. 1 m. 15 m. 30 m. (fig. 5).

Elles montrent que les retards croissent d'autant plus vite que le point étudié se rapproche de la limite LM ; nous l'avons déjà signalé plus haut.

La grande sensibilité des retards à l'activation du pyromètre rend difficile le tracé de ces courbes, la série de mesures que nous donnons ci-dessous en fournit un exemple :

ET LA CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DE L'ACÉTAL DIÉTHYLIQUE

TABLEAU II.

A	622° C	120 mm.	fl. à lg retard :	3 m 14 s	
		91	»	2 m 48 s	
		68	»	11 m 55 s	←
		55	»	14 m 31 s	
		40	rien		
		61	fl. à lg retard :	15 m 10 s	←

et de même :

B	690° C	26 mm	fl. à lg retard :	65 s	←
	»	193	»	1,5 s	
	»	26	»	44 s	←

Nous remarquons que, dans la série A, d'une part le retard de la première expérience est trop long, d'autre part les retards des deux essais marqués d'une flèche sont en désaccord. Ce fait

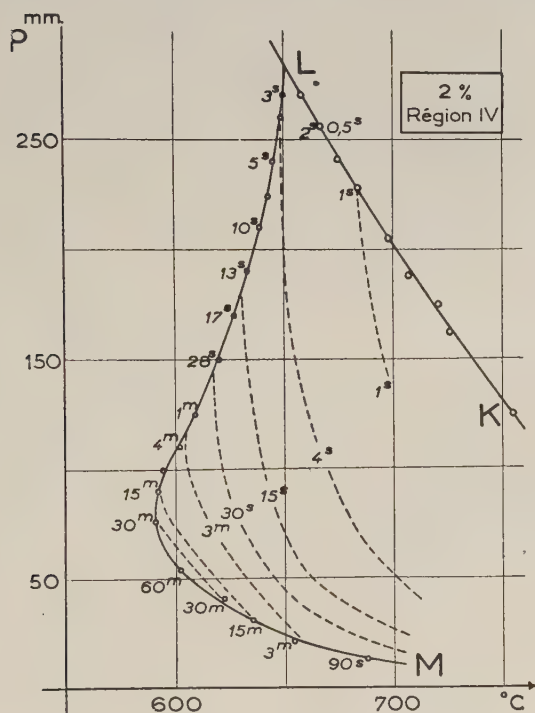


FIG. 5.

est général : l'admission d'un mélange correspondant à un point extérieur à la région IV tend à faire croître le retard à l'inflammation dans une expérience suivante. La série B montre, au contraire, que l'admission d'un mélange sus-

ceptible de donner une flamme plus chaude tend à le faire décroître.

Nous aurons l'occasion de revenir sur ces phénomènes dans l'étude cinétique des flammes à long retard.

TABLEAU III.

Coordonnées des points déterminant le diagramme d'inflammation des mélanges air-acétal à 2 0/0.

t	p	τ	INDICATIONS
°C	mm	sec	
223	620	2	Courbe A B C.
230	578	2	
238	490		
245	424	1	A l'intérieur du domaine A B C la durée totale du phénomène varie entre 5 et 10 s.
270	403		
284	420	très faible	
298	440		
312	470		
321	517		très faible
335	542		
353	608		
395	565		
414	635		
426	675		Courbe D E.
370	546	20	
370	460	60	
365	420	55	Durée de visibilité de la luminescence
385	300	90	
405	215	60	
433	115	15	
455	100		
473	113	3	faible
510	188	4	
525	270		
537	400		
536	494	très faible	
538	695	2	Courbe H K.
540	674	»	
545	638	1,7	
550	602	1,5	
553	595		
558	550	1,5	luminescence visible avant la flamme normale.
571	500		
582	458		
601	396	1	
609	375		
629	324		fl. à lg retard : 2,4 sec.
658	270	0,8	
667	256	0,6	
675	241	0,6	
684	228	0,5	
698	205		»
707	188		
722	175		
726	162		
755	125		

Courbe L M

t	p	τ		t	p	τ
°C	mm			°C	mm	
650	270	3 s		602	110	4 m 1/2
649	260	4		594	100	6
645	240	5		592	90	16
643	224	6		591	76	30
639	210	10		602	54	60
633	190	13		622	41	30
627	170	17		635	31	15
620	150	28		654	21	3
609	125	60		688	13	90 s

mis en évidence uniquement par le changement d'allure du phénomène dont l'évolution en fonction de la température semble être toujours la même. La période d'induction τ n'atteint une valeur appréciable qu'au voisinage immédiat de A B.

Région II. — Les luminescences ont une intensité aussi faible, elles cessent rapidement d'être visibles. Le maximum des retards, égal à 40 sec., est situé à (394°, 480 mm.).

TABLEAU IV.

Coordonnées des points du diagramme air-acétal à 1 %.

Mélange air-acétal à 1 %.

L'allure de ce diagramme (fig. 6) est analogue à celle du précédent.

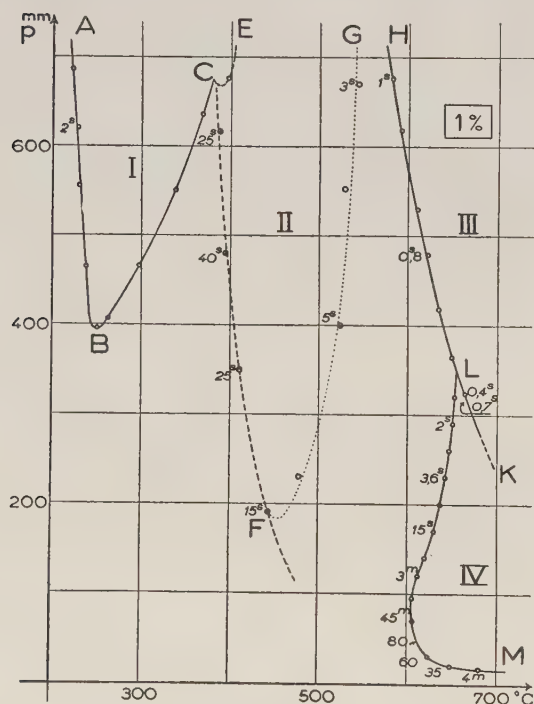


FIG. 6.

Région I. — A l'intérieur de ABC, l'intensité des flammes froides devient extrêmement faible et la détermination du point B (250°, 395 mm) est approximative. Le point de rebroussement C, situé à la limite du diagramme, ne peut être déterminé (environ 380° et 670 mm). Il a été

t	p	τ	INDICATIONS
°C	mm	sec	
222	685	2,5	Courbe A B C
228	620		
230	555	2	
238	464		
250	395		
262	406		
297	465		
338	550		Situé sur la 2 ^e bouche CDE
368	635		
397	675		
388	616	25	Courbes CF et FG
394	480	40	
410	350	25	(La courbe FG ne rencontre pas H K.)
444	190	15	
479	230		
524	400	5	
529	552	3	
544	670		Courbe H.K.
583	676	1	
593	618		
611	530	0,8	
623	479	0,8	
635	418		Fl. à long retard : 5,7 sec.
650	365	0,5	
665	324	0,4	
653	320	1,8	Courbe L M.
651	290	2,1	
647	260	2,5	
643	230	3,6	Simple indication de retard.
637	200	5,4	
630	170	15	
620	140	42	
613	120	3 m.	
606	95	17	
607	70	45	
613	48	80	
624	31	60	
649	20	35	
681	17	4	

Pour des températures de l'ordre de 520 à 540°C et des pressions élevées, les luminescences, dont la période d'induction est pratiquement nulle, sont émises par des gaz qui ne sont pas en équilibre thermique avec l'enceinte. Les mouvements de convection sont nettement perceptibles et donnent à la luminescence l'apparence de volutes qui peuvent être confondues avec des pulsations (II). Cette remarque est valable pour les autres mélanges, mais c'est à 1 % que le phénomène est le plus net.

Région III. — Les flammes normales sont d'un bleu plus clair que pour 2 % et d'une intensité évidemment plus faible. Les retards, notés sur la courbe, sont inférieurs à ceux des autres concentrations étudiées.

Région IV. — La courbe L K [L (655°, 351 mm)] devient rapidement impossible à déterminer, au delà de 680°, les différences entre les deux flammes ne sont plus sensibles et les retards trop faibles (inférieurs à une demi-seconde). Le long de la limite L M, très voisine de celle qui a été trouvée pour 2 %, le maximum des retards est égal à 80 minutes (613°, 48 mm). Au-dessus de 170 mm, les retards les plus longs correspondent au mélange à 2 % et au-dessous de cette pression, c'est le mélange à 1 % qui présente les périodes d'induction les plus élevées.

Nous ne donnons pas les courbes de retards isochrones, elles sont analogues à celles qui ont été décrites pour le mélange précédent.

Mélange air-acétal à 4,5 %.

Seul jusqu'ici, le mélange à 2,7 % ne présente pas de flammes à long retard, de plus dans la partie inférieure de la région III et près de la limite, les flammes normales prennent une couleur verte. Ceci nous a conduit à faire l'étude partielle du mélange à 4,5 %.

Le domaine des flammes normales a été étudié au-dessous de 500 mm (il était impossible de faire un mélange à une pression plus élevée par suite de la faible tension de vapeur de l'acétal). Les flammes, moins lumineuses qu'à 2 et 2,7 %, sont vertes à l'intérieur du domaine III. A l'approche de la limite, le front de flamme prend une teinte jaune orangé en commençant par son centre.

Au-dessus de 400 mm, les luminescences de la région II, qui bordent les flammes normales sont vertes.

Comme à 2,7 %, la région IV n'est pas décelable.

TABLEAU V.

Coordonnées des points déterminés à 4,5 %.

t	p	τ	
°C	mm	sec.	
518	512	2,2	← la luminescence est visible.
549	373	1,5	
587	260	0,5	
635	182		
703	160		

Étude du déplacement du diagramme en fonction de la concentration.

Flammes froides (Région I). — La première partie AB de la courbe est une droite sensiblement constante, le minimum B a la même valeur pour 1 et 2 % mais décroît de 100 mm en passant de 2 à 2,7 %, la température restant sensiblement la même. Le point de rebroussement C s'élève rapidement quand la concentration décroît et la deuxième boucle CDE devient de moins en moins importante.

Luminescences (Région II). — Pour une pression donnée, la luminescence commence à apparaître (CF) à une température d'autant plus élevée que la concentration est plus faible. Les retards décroissent et leur maximum se déplace vers les pressions élevées.

Nous avons vu que la courbe FG ne correspond à rien au point de vue physique.

Flammes normales (Région III). — L'inflammation est d'autant plus facile et les retards d'autant plus longs que la concentration est plus élevée. Mais la courbe HK ne se déplace pas parallèlement à elle-même (fig. 7), son rayon de courbure croît quand la concentration diminue, elle est presque une droite à 1 %. La limite HK du mélange à 2 % coupe celles qui sont obtenues pour 2,7 % et pour 4,5 % respectivement à (720°, 175 mm) et (735°, 154 mm).

La succession de la luminescence et de la flamme normale n'est convenablement observable qu'à partir de 2,7 % au-dessus de 450 mm.

Flammes à long retard (Région IV). — Plusieurs mélanges de concentrations comprises entre 2 et 2,7 % ont été étudiés en plus de ceux que nous avons déjà décrits. La surface du domaine est pratiquement indépendante de la concentration (fig. 7), seuls les retards varient. Ils croissent et les flammes sont de moins en

moins lumineuses, lorsque la concentration passe de 2 % à une valeur un peu supérieure à celle du mélange stoechiométrique, pour laquelle l'inflammation à long retard n'est plus décelable.

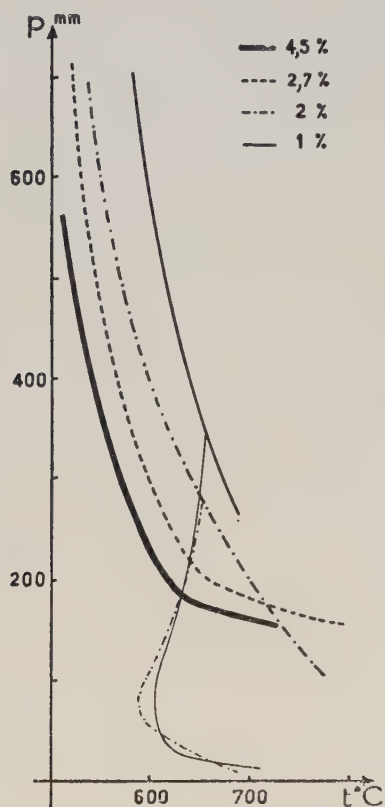


FIG. 7.

L'étude de la disparition et du mécanisme de ce phénomène sera faite dans la seconde partie de ce mémoire.

Étude de l'influence du gaz inerte.

Diminution de la pression partielle d'azote.

Deux mélanges ont été comparés :

- le mélange air-acétal à 2 % d'acétal ;
- un mélange identique au précédent, mais dont la pression partielle d'azote a été réduite au 1/10 de sa valeur.

L'étude a porté sur la partie rectiligne AB de la courbe des flammes froides, sur l'inflammation normale et sur la portion supérieure de la courbe d'inflammation à long retard.

Sur les flammes froides l'influence, est de

l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales mais le passage de la limite AB est beaucoup plus net. La flamme est bleue, le diamètre du front de flamme est inférieur à celui du pyromètre, sa propagation plus rapide est visible avec certitude. Pour une faible variation de température (2° environ) il est possible de passer d'une luminescence à peine perceptible à une flamme nette, tandis que pour les mélanges dilués dans l'azote l'évolution correspondante demande un intervalle de température dix fois plus grand.

Sur l'inflammation normale (HK) (Fig. 8), l'influence est importante, pour une pression donnée d'oxygène et d'acétal, la température d'inflammation croît de 30 à 50° C suivant le point de la courbe, lorsque l'on passe du premier mélange au second. L'influence est maximum pour les basses pressions. La violence des flammes devient extrême.

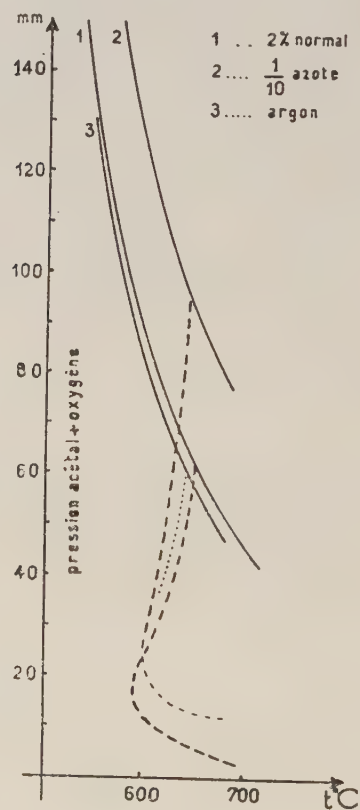


FIG. 8.

La période d'induction est du même ordre de grandeur, elle ne peut être mesurée avec assez de précision pour conclure.

Sur les flammes à long retard, l'influence

toujours importante, a lieu en sens contraire de la précédente lorsque la pression d'admission reste supérieure à 25 mm. La courbe est déformée et coupe celle des mélanges à teneur normale en azote, mais la limite inférieure ne peut être déterminée avec précision, les pressions étant très faibles et les phénomènes peu lumineux.

Substitution de l'argon à l'azote atmosphérique.

Elle a été effectuée sur un mélange de concentration égale à 2 %.

Sur les flammes froides (AB), comme dans le cas précédent, l'influence n'est pas décelable, l'allure de la flamme est identique à celle qui est obtenue avec l'azote.

Sur l'inflammation normale (HK), elle est très faible pour les pressions élevées, mais atteint 15 à 20° à 300 mm dans le sens d'une inflammation plus facile. La teinte de la flamme et son retard sont identiques à ce qui a été observé avec l'azote.

De même, la température à laquelle apparaissent les **flammes à long retard**, dans la portion supérieure de la limite LM, est abaissée de 10° environ.

Interprétation. — Le tableau ci-dessous donne, pour l'azote et l'argon, les valeurs respectives du diamètre de la molécule, de la chaleur spécifique moléculaire M_c , du coefficient de conductivité thermique et de la masse moléculaire.

TABLEAU VI.

GAZ	σ	M_c	K	M
Azote.	3,2 Å	5	$524 \cdot 10^{-5}$	28
Argon.	2,95	3	$389 \cdot 10^{-5}$	40

D'après la théorie thermique, la dilution d'un mélange combustible dans un gaz inerte devrait augmenter sa température d'inflammation. Or nous avons vu que, dans le premier cas (courbes 1 et 2, fig. 8), l'adjonction d'azote facilitait l'inflammation de façon importante. Nous pouvons donc dire que la réaction, ou tout au moins le début de la réaction qui donne naissance à la flamme normale, n'obéit pas à un mécanisme thermique mais présente les caractères d'une réaction en chaînes avec rupture sur les parois.

Les molécules de gaz inerte forment un « écran » qui empêche une fraction des centres actifs d'aller se désactiver sur la paroi. La molécule d'argon, malgré un diamètre un peu plus faible, sera un « écran » meilleur que la molécule d'azote, le calcul du coefficient de diffusion faisant intervenir la masse moléculaire. L'inflammation sera donc légèrement plus facile si l'azote est remplacé par l'argon, ceci est en parfait accord avec nos résultats (courbes 1 et 3). Malheureusement, dans ce dernier cas, la théorie thermique conduit à un résultat analogue et il n'est pas possible de conclure. La capacité calorifique de l'argon est, en effet, plus faible ainsi que sa conductivité thermique. Malgré cela, il est tout de même nécessaire de noter que le voisinage des deux courbes 1 et 3 de la figure 8 est en meilleur accord avec la faible différence des valeurs de σ et de M qu'avec la différence importante de M_c et de K .

Étude d'un pyromètre de diamètre supérieur.

Toutes les observations précédentes ont été faites avec un pyromètre de volume trop faible pour pouvoir être utilisé dans une étude cinétique des variations de pression en fonction du temps. C'est pourquoi nous avons choisi un autre pyromètre, en tous points identique au précédent (silice opaque, longueur 130 mm), mais de diamètre égal à 26,5 mm au lieu de 15,5.

Aux erreurs d'expérience près, la **limite d'inflammation froide AB** reste la même, la période d'induction semble être légèrement plus grande. La température du point de rebroussement C est sensiblement constante, de même la courbe DE varie peu, mais les deux minima B et D sont décalés vers des pressions plus basses ainsi que BC et CD. A l'intérieur du domaine, l'allure des flammes est analogue à ce que nous avons déjà décrit et l'augmentation du diamètre du récipient à combustion facilite leur observation.

La limite HK de l'inflammation normale est décalée dans le sens d'une inflammation plus facile et les retards sont plus longs. Nous avons porté, sur les diagrammes à 2,7 % et à 2 % (fig. 2 et 4), les nouvelles valeurs de ces limites $H'K'$ déterminées par les points du tableau VIII.

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, qu'il était permis de supposer que la réaction, donnant naissance à la flamme normale, obéissait aux lois de la théorie des réactions en chaînes avec ruptures prépondérantes sur les

TABLEAU VII.

Tableau des mélanges étudiés pour caractériser l'influence du gaz inerte.

	MÉLANGE	TRANSITION	t	p_{tot}	$p_a + p_{\text{O}_2}$	τ
			°C	mm	mm	sec
(1)	Mélange normal Acétal : 15,1 mm Oxygène: 155 Azote : <u>585</u> 755	flamme normale (HK)	539	650	146	2
		»	550	570	128	
		»	565	502	113	
		»	583	434	98	1
		»	600	380	86	
		»	628	314	71	
		»	669	244	55	
		fl. à lg retard (LM)	650	270	61	3
		»	643	224	50	6
		»	627	170	38	17
		»	609	125	28	1 min.
		»	602	110	25	4
		»	592	90	20	16
		»	591	76	17	30
		»	602	54	12	60
		»	635	31	7	15
		»	688	13	3	90 sec.
(2)	Acétal : 15,2 mm Oxygène: 156 Azote : <u>59</u> 230	flamme froide (AB)	227	186	138	3
		»	229	179	133	
		flamme normale (HK)	571	204	152	
		»	607	162	120	
		» (LK)	622	147	109	
		fl. à lg retard (LM)	664	114	85	
		»	639	105	78	7,5
		»	622	73	54	2 min.
		»	620	71	53	1
		»	613	46	34	8
		»	663	17 (?)	13 (?)	4
(3)	Acétal : 14,3 mm Oxygène: 147 Argon : <u>553</u> 714	flamme froide (AB)	220	656	148	sec.
		flamme normale (HK)	559	542	122	1,5
		»	604	366	82	
		»	630	286	64	
		» (LK)	647	250	56	
		»	658	239	54	0,5/2
		fl. à lg retard (LM)	639	250	56	9
		»	630	210	47	30
		»	615	161	36	20

N. B. — p_a = pression partielle d'acétal, p_{O_2} = pression partielle d'oxygène.

La courbe HK, donnée pour le mélange (1), a été déterminée aussitôt après les expériences concernant l'argon. La courbe LM n'avait pas changé.

TABLEAU VIII.

	t	p	τ		t	p	τ		t	p	τ
	°C	mm	sec.		°C	mm	sec.		°C	mm	sec.
2,7 %	484	663	4	2 %	528	600	2	4,5 %	593	215	
	500	559	3,5		560	450	1,8		610	183	1,5
	520	462	2,8		592	340	1				
	543	344	2		618	266					
	578	253	1		650	215					
	646	167			678	170					
	690	118			710	135					

parois. SÉMÉNOFF a montré (40) que, dans ce cas, les pressions limites correspondant à deux diamètres de récipients, par ailleurs identiques, devaient vérifier l'équation :

$$pd = C^{te} \quad (\text{pour une même température}).$$

D'autres auteurs, AIVAZOV et NEUMANN (2) en particulier, ont adopté une formule expérimentale plus générale :

$$p \cdot d^n = C^{te}.$$

Le tableau suivant donne les valeurs du produit $p \cdot d^n$ pour $n = 1$ et $n = 2/3$, cette dernière valeur donne de meilleurs résultats :

La concordance des deux produits $p \cdot d$ est loin d'être bonne, elle est plus satisfaisante dans le

Sur la portion supérieure de la **limite L M des flammes à long retard**, le changement de diamètre du pyromètre n'a aucune influence.

Précision des mesures. Discussion.

La précision, avec laquelle ont été déterminées les différentes limites que nous venons d'étudier, dépend :

a) **De l'intensité lumineuse.** — Nous avons vu que l'intensité lumineuse des flammes froides et des luminescences était très faible, il est donc nécessaire, dans l'étude de ces phénomènes, de prendre le maximum de précautions pour avoir une obscurité totale dans le laboratoire et maintenir la sensibilité de l'œil de l'opérateur. Malgré

TABLEAU IX.

c	t	PYROMÈTRE : d = 15,5 mm.			PYROMÈTRE d = 26,5 mm.		
		p	pd	pd ^{2/3}	p	pd	pd ^{2/3}
2 %	540°C	674 mm	10.400	4.180	550 mm	14.600	4.890
	560	545	8.450	3.480	450	11.900	4.000
	580	465	7.200	2.890	375	9.950	3.340
	600	395	6.120	2.450	310	8.230	2.760
	620	342	5.300	2.120	262	6.950	2.330
	640	302	4.680	1.870	230	6.100	2.040
	660	267	4.140	1.660	200	5.300	1.780
	680	234	3.620	1.450	170	4.500	1.510
	700	202	3.130	1.260	143	3.800	1.270
	720	163	2.520	1.010	120	3.180	1.070
2,7%	520	690	10.700	4.290	460	12.200	4.090
	540	520	8.050	3.230	350	9.280	3.120
	560	417	6.450	2.590	294	7.800	2.620
	580	345	5.350	2.140	252	6.680	2.240
	600	289	4.470	1.790	222	5.880	1.970
	620	248	3.840	1.540	194	5.150	1.730
	640	220	3.410	1.370	169	4.480	1.500
	660	200	3.100	1.240	148	3.930	1.320
	680	189	2.940	1.170	130	3.450	1.160
	700	182	2.820	1.130	112	2.970	1.000

cas de $pd^{2/3}$, surtout pour les mélanges de concentration égale à 2,7 % où les écarts sont, en général, inférieurs à 5 %.

Ces divergences n'ont rien d'anormal, ces formules ne sont vérifiées qu'avec de grossières approximations et dans des intervalles de températures souvent plus faibles que ceux que nous avons étudiés.

cela, l'évaluation de la limite ne peut se faire avec une précision supérieure à $\pm 5^\circ\text{C}$ et ± 5 mm particulièrement en B, D et F. Nous avons signalé d'autre part que, dans certains cas (courbe CD du mélange à 2 %, fig. 4), il était très difficile de différencier une flamme froide d'une luminescence.

Pour les flammes normales et à long retard,

la limite peut être estimée avec la précision des appareils de mesure : potentiomètre du couple thermoélectrique et manomètre à mercure soit $\pm 1^\circ$ et ± 1 mm. La précision ne dépend alors que des autres facteurs.

Pour se rendre exactement compte du phénomène et le situer à l'intérieur du pyromètre, il est avantageux de munir l'extrémité de celui-ci d'une plaque de silice à faces planes et parallèles.

b) De l'admission. — Des expériences ont montré qu'elle était satisfaisante pour une durée d'ouverture du robinet d'admission variant entre 3/10 et 5/10 de seconde, sauf pour les faibles valeurs de la pression initiale où l'erreur relative devient importante. C'est le cas de la portion inférieure du domaine des flammes à long retard, mais il est alors possible d'augmenter la durée d'admission.

L'évaluation de la période d'induction au moyen d'un chronomètre est grossière, il n'est pas possible d'apprécier exactement l'instant où le robinet d'admission se trouve dans la position convenable.

c) De l'évolution possible du mélange dans la réserve. — L'acétal n'est pas un corps stable, cette éventualité doit donc être envisagée. Nous avons eu l'occasion de faire des mesures avec un mélange qui avait séjourné plusieurs mois dans les ballons de stockage, aucune divergence supérieure aux erreurs de mesures n'a été mise en évidence.

d) De l'état de la paroi. — Les pyromètres utilisés ont été portés à 800°C sous vide pendant une dizaine d'heures avant les premières expériences et chaque fois qu'une réparation avait été nécessaire dans leur circuit. La durée de pompage entre deux expériences consécutives a toujours été maintenue constante et égale à 10 minutes.

Lorsque le pyromètre est resté quelques heures sans être utilisé, les résultats des premières expériences ne sont pas retenus. Faute de quoi, une admission correspondant à un point situé à l'intérieur d'un domaine, mais voisin de la limite, pourrait ne pas donner lieu au phénomène correspondant, ou changer sa période d'induction dans une proportion importante. Le nombre de ces expériences préliminaires, égal à 4, à basse température, peut être réduit à 1 ou 2 dans le cas des flammes normales.

Toutes ces précautions permettent d'obtenir des résultats qui se reproduisent de façon satisfaisante. Il suffit, pour le constater, de vérifier la façon dont les points se placent sur les courbes des diagrammes donnés. Ce n'est que le long

de la courbe BC que la dispersion est importante, de toutes celles qui ont été déterminées, c'est la limite la plus sensible à l'activation ; de plus la luminosité est très faible.

Il est vraisemblable que des produits de la combustion se fixent sur la paroi. Dans l'intervalle de températures correspondant à la limite AB, ces produits sont stables, tandis que, pour les températures supérieures à celle qui détermine B, ces produits ne le sont plus. Il suffit alors de peu de chose pour ne plus avoir d'expériences reproductibles, ne pas respecter le temps de pompage par exemple.

Dans le cas des flammes à long retard, la limite est stable mais les périodes d'induction sont très sensibles à l'activation du pyromètre. Ceci est dû à un empoisonnement de la paroi par l'oxyde de carbone, nous en ferons l'étude plus loin.

Nous avons aussi vérifié la constance dans le temps des résultats obtenus, en déterminant, après un intervalle de plusieurs mois, certains points de mélanges déjà étudiés. Dans l'étude de l'influence du gaz inerte, par exemple, nous avons déterminé à nouveau la courbe HK du mélange à 2 % (cf. tableaux VII et III). Il est indéniable que la surface évolue, mais les écarts les plus grands, constatés sur la limite de l'inflammation normale, ont toujours été inférieurs à 10°C . L'étude du vieillissement des parois a été poursuivie, dans le cas des flammes normales par H. H. STORCH (44) et dans tout le diagramme par FRELING (14) au moyen de différents pyromètres en silice transparente et en silice opaque.

Il faut ajouter qu'à chaque région du diagramme doit correspondre un état donné de la paroi (adsorption de produits d'oxydation) qui n'est atteint qu'au bout d'un certain nombre d'expériences. Le brusque passage d'un domaine à un autre (de haute à basse température en particulier) provoque des variations dans les limites et surtout dans la valeur des périodes d'induction (voir étude cinétique des flammes froides). Cette dernière remarque montre la difficulté qu'il peut y avoir à comparer deux phénomènes voisins qui n'ont pas été étudiés dans une même série d'expériences. C'est pourquoi, dans l'étude de l'influence du gaz inerte, nous avons déterminé à nouveau la courbe HK du mélange à 2 % immédiatement après avoir déterminé la courbe correspondante dans le cas de l'argon.

Cette discussion des mesures montre qu'il serait tout à fait inutile de chercher à avoir un appareillage donnant une précision supérieure

à $\pm 1^{\circ}\text{C}$ et $\pm 1\text{ mm}$ sur les températures et les pressions. Mais cette précision est nécessaire, nous avons montré, en effet, que certaines expériences sont reproductibles à cette échelle.

La nature et l'« histoire » du récipient influent sur les résultats mais ceux-ci n'en gardent pas moins une valeur physique. Deux récipients absolument identiques pourront donner des

résultats décalés de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ et $\pm 10\text{ mm}$, mais les phénomènes observés seront homothétiques.

La comparaison de deux mélanges susceptibles de donner des résultats voisins devrait se faire dans un appareil muni de deux réserves pour que les comparaisons puissent se faire dans une même série d'expériences.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DE L'ACÉTAL DIÉTHYLIQUE

Méthode et appareillage.

La rapidité des réactions qui nous intéressaient et la faible valeur des variations de pression imposaient le choix d'un manomètre différentiel à faible inertie, de sensibilité assez grande et un enregistrement photographique de ses déviations. L'étude directe des variations de pression en fonction du temps au moyen d'un manomètre à mercure n'est, en effet, utilisable que pour des vitesses de réaction lentes (35). Dans le cas contraire, on fait appel soit à des manomètres du type Bourdon tels que la jauge de FOORD (29) couplée ou non avec un enregistrement photographique (45), soit à des manographes à membrane de verre tels que celui décrit par AIVAZOV et NEUMANN (2). Nous avons préféré l'utilisation de membranes métalliques.

Manomètre.

Il est constitué par deux membranes de baromètre anéroïde en maillechort, leur diamètre est égal à 60 mm. Un pivot P solidaire de la membrane supérieure (fig. 9) fait tourner autour de l'axe O un étrier g, supportant le miroir aluminé m. L'axe O' peut coulisser librement dans un évidement v de l'étrier lorsque celui-ci se déplace. Les jeux sont aussi faibles que possible. Le tout est englobé dans une enceinte en verre fermée par une glace à faces planes et parallèles f. Un cône de laiton c permet le raccordement entre la partie métallique et le reste de l'appareil qui

est en Pyrex. Pour pouvoir supporter de légères tractions ce rodage est picéiné. Dans la position d'utilisation du manomètre, le miroir m est horizontal. Un prisme à réflexion totale p, posé sur la lame f, permet d'effectuer les enregistrements avec des faisceaux lumineux horizontaux.

La sensibilité des membranes utilisées est telle qu'une variation de pression de 1 mm de mercure produit à 2 mètres une déviation du spot égale à 3,5 mm. Le papier photographique disposé sur le tambour enregistre simultanément la courbe et l'image d'une étincelle qui éclate à intervalles de temps égaux.

Transformation de l'appareil d'étude des températures d'inflammation.

Le pyromètre P a été remplacé par un autre de dimensions plus grandes (diamètre : 26,5 mm) et les deux robinets (R_{10} et R_{11} , fig. 1) qui permettaient de mettre P en communication, soit avec la trompe à vapeur de mercure, soit avec la réserve de gaz, ont été remplacés par deux autres, d'un type différent : ce sont des robinets à trois voies parallèles, permettant de mettre simultanément les trois voies en relation (R_1 et R_2 , fig. 9). Le volume compris entre les deux membranes du manomètre est en relation avec le pyromètre et l'espace compensateur est relié à la seconde tubulure de R_1 et R_2 . Le dispositif manométrique peut être mis hors circuit par R_4 et R_5 .

L'étalonnage se fait au moyen d'un manomètre à mercure.

Marche d'une expérience.

Étude de l'admission.

Tout l'appareil étant vidé, l'ouverture de R_2 permet le remplissage, à la même pression, du

part et d'autre de la cellule manométrique suivant des lois à peu près identiques. Il est évident que ce réglage de R_3 et R_6 est fonction de la température du pyromètre.

Pour faire le vide dans les deux portions du circuit le robinet R_1 est ouvert après avoir mis les deux espaces du manomètre en court-circuit au moyen de R_8 .

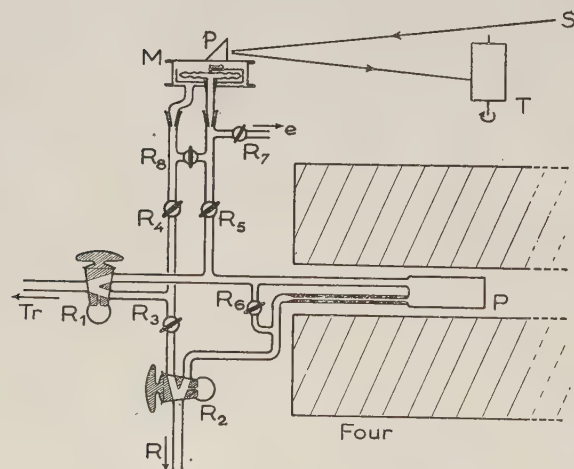
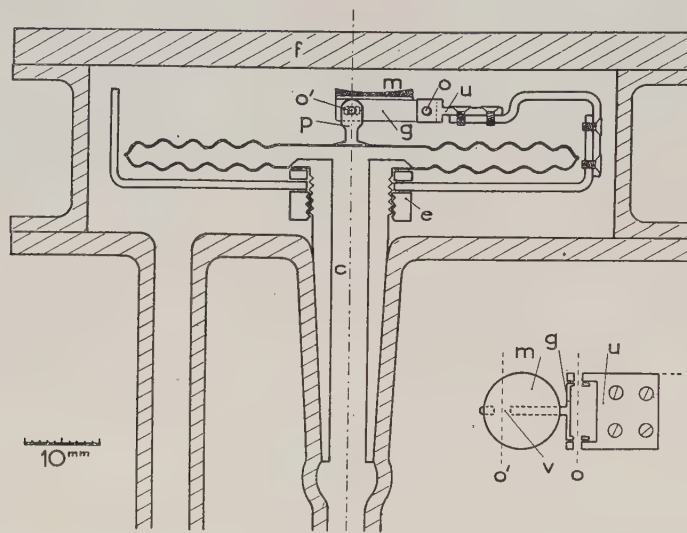


FIG. 9.

pyromètre et de la cellule manométrique, d'une part, de l'espace compensateur d'autre part. Les premiers essais ont montré que la présence de robinets tels que R_3 et R_6 était indispensable pour donner aux vitesses de remplissage des valeurs telles que les pressions s'établissent de

La courbe reproduite sur la figure 10 représente l'enregistrement d'une admission d'air sec à 260°C sous 400 mm. Le point a correspond à l'ouverture du robinet R_2 , le réglage de R_3 et R_6 ne pouvant être parfait, l'égalisation des pressions ne se fait qu'en b . Après la fermeture de R_2

(point *c*) les gaz isolés ne sont pas en équilibre thermique avec le pyromètre, la portion *cd* correspond à la fin de leur échauffement. La vitesse de montée en pression devient pratiquement nulle au bout de quelques secondes.

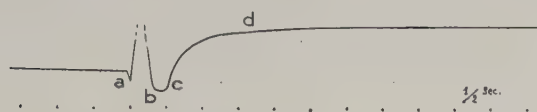


FIG. 10.

Dans le cas de la figure 10, la durée d'admission est égale à 1/2 seconde, le robinet R_2 étant tourné à la main, cette durée varie entre 3/10 et 5/10 de seconde.

Flammes froides.

Nous avons précédemment étudié la méthode expérimentale et l'allure d'un enregistrement obtenu dans le cas d'une admission d'air sec. La

Étude de la flamme froide.

Après une admission de 3/10 sec. environ, le robinet R_2 (fig. 9) est fermé (point *a*), le mélange n'est pas encore en équilibre thermique et la pression continue à s'élever. Cette première phase est analogue à celle qui vient d'être étudiée dans le cas d'une admission d'air sec (fig. 10), mais au lieu de continuer à décroître, la vitesse de montée en pression dp/dt croît à nouveau au bout de quelques secondes. L'enregistrement $p = f(t)$ présente un point d'inflexion *b* dont la tangente sera d'autant plus voisine de l'horizontale que la période d'induction de la flamme sera plus longue (elle ne dépasse pas quelques secondes).

La flamme froide est caractérisée par une courbe en cloche dissymétrique *cd f*, il est probable que la portion *cd* (environ 1,5 sec.) correspond à la naissance et à la propagation de la flamme. Elle est plus rapide que la seconde (*d f*) pendant laquelle les gaz restent lumineux.

Nous retrouvons ainsi les résultats qui ont été décrits dans la première partie de ce mémoire

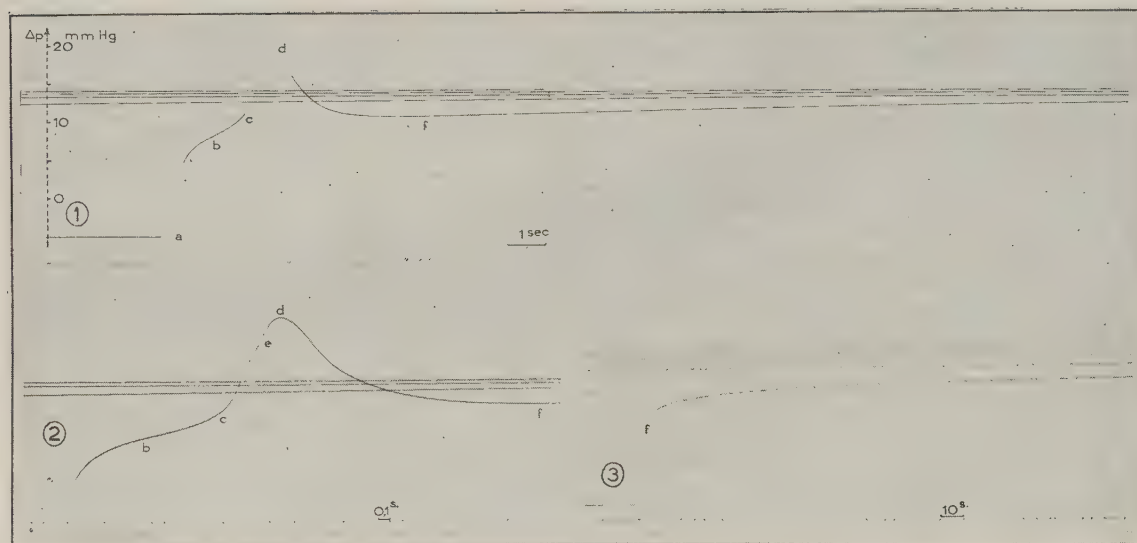


Planche I.

planche I (1) reproduit (1) un enregistrement obtenu dans le cas d'une flamme froide correspondant au cas le plus général.

(1) Reproduction totale. Pour les enregistrements suivants, seule la partie intéressante figurera sur les planches.

(observation directe). L'enregistrement que nous venons de prendre comme exemple a été obtenu pour 231° C, 720 mm à 2 %. Pour les mélanges dont la concentration est supérieure à celle du mélange stoichiométrique (2,4 %), les résultats sont absolument analogues, comme le prouve l'examen de l'enregistrement 2 de la planche I

(246°, 600 mm, 2,7 %, la vitesse de rotation du tambour enregistreur est plus grande que dans le cas précédent). Nous remarquons toutefois que dans la première partie de la courbe en cloche *c e d f*, la pression ne croît pas de façon uniforme. Le ralentissement de la vitesse qui se manifeste en *e* marque peut-être la transition entre la naissance de la flamme et sa propagation. Nous verrons plus loin combien cette transition est brusque dans le cas d'une flamme normale mais les ordres de grandeur des deux phénomènes sont trop différents pour qu'une comparaison soit possible.

Après le point *f* la réaction n'est pas achevée, la vitesse reprend rapidement une valeur finie pour décroître lentement et tendre vers zéro. Cette seconde phase de la réaction, qui s'accompagne d'une émission lumineuse, est plus facilement observable sur la reproduction 3 de la planche I qui montre l'enregistrement du phénomène après ce point *f*.

En résumé, quelle que soit la concentration, la flamme froide est caractérisée :

- 1) Par une faible période d'induction.
- 2) Par la forme caractéristique de l'enregistrement : courbe en cloche dissymétrique dont le bilan final ne correspond à aucune variation du nombre des molécules (égalité des pressions en *c* et *f*).

Au sujet du premier point, nous remarquerons que la faible valeur de la période d'induction est peut-être due à la présence de traces d'aldéhyde éthylique ou de peroxydes dans le mélange avant son admission ou à la formation de ces produits dès que la température du mélange s'élève. AIVAZOV et NEUMANN (3) ont en effet constaté que l'adjonction d'une proportion extrêmement faible d'aldéhyde, dans un mélange combustible, abaissait la période d'induction. L'influence des peroxydes est encore plus importante (6). En ce qui concerne le second point, nous signalerons que FRELING (45), dans l'étude des flammes froides multiples de l'hexane, a constaté l'existence d'une flamme absolument analogue à celle que nous venons de décrire. Elle apparaît dans certaines conditions après la première flamme froide classique des hydrocarbures, celle-ci se manifestant par un accroissement du nombre des molécules.

Évolution du phénomène avec la pression.

La planche II (1 à 6) montre la reproduction d'une série d'enregistrements faits à 235° à des pressions comprises entre 700 et 300 mm. La parallèle à l'axe des pressions ainsi parcourue

coupe la limite AB du domaine des flammes froides (fig. 4). De 700 à 500 mm, la description précédente reste toujours valable, seule l'intensité du phénomène décroît, l'amplitude de la courbe en cloche, caractéristique de la flamme froide étant de moins en moins grande. A partir de 500 mm, l'observation visuelle devient difficile, il est impossible de dire si l'on a affaire à une flamme ou à une luminescence (2). Sur les enregistrements, au-dessous de 450 mm, la réaction n'est perceptible qu'à condition de donner une vitesse de rotation plus lente au tambour enregistreur. La vitesse $\frac{dp}{dt}$ ne s'annule plus,

mais passe toujours par 2 maxima successifs (courbe analogue à 3, fig. 11). De 700 à 200 mm, l'amplitude du second maximum décroît lentement, tandis que celle du premier, pratiquement infinie à pression élevée en comparaison de la valeur du second, décroît très rapidement pour disparaître au-dessous de 300 mm.

Tableau des reproductions de la planche II.

N°	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>c</i>
1	235°C	700 mm	2%
2	»	600	»
3	»	500	»
4	»	450	»
5	»	400	»
6	»	300	»
7	320	630	»
8	359	»	»
9	380	»	»
10	398	»	»

Évolution du phénomène avec la température.

La figure 11 représente les courbes qui ont été obtenues en portant, en fonction du temps, la valeur de la vitesse $\frac{dp}{dt}$ mesurée graphiquement sur les enregistrements en assimilant la tangente en un point à la sécante voisine.

Courbe 1. Elle représente l'étude d'une admission d'air sec analogue à celle de la figure 10, faite dans les mêmes conditions que les flammes

(2) Il s'agit évidemment des luminescences qui bordent la région I des flammes froides (fig. 4). Nous aurions pu les appeler luminescences de flammes froides par opposition aux luminescences de flammes normales qui constituent la région II.

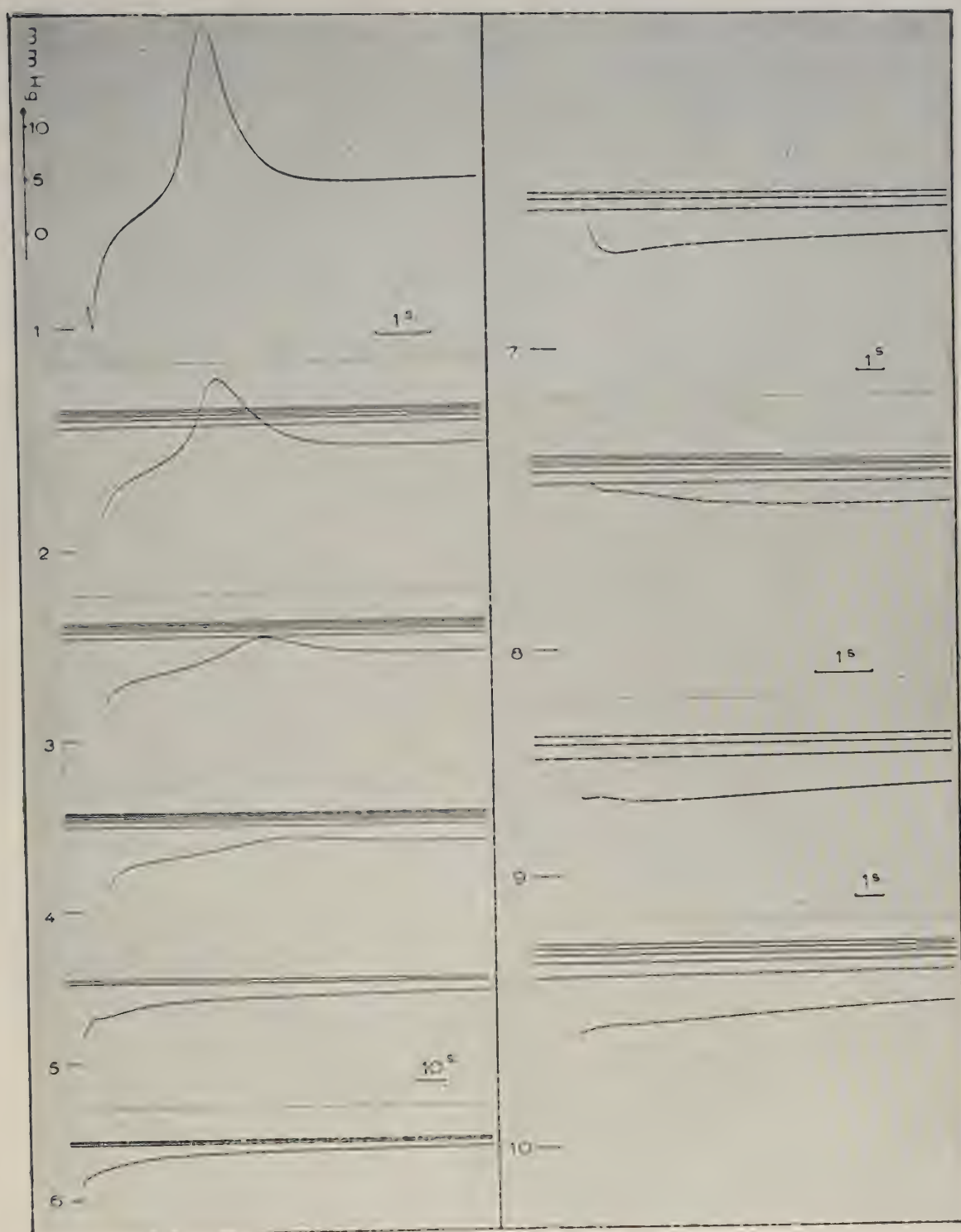


Planche II.

froides ci-dessous. Dans la détermination des courbes suivantes, la valeur de $\frac{dp}{dt}$ due à l'échauffement a été déduite de la valeur mesurée graphiquement. Cette valeur est relativement très élevée pour des durées inférieures à 2 secondes. La pression et la concentration ont été maintenues constantes et respectivement égales à 600 mm et 2,7 %.

Courbe 2. A 134° une réaction est déjà décelable, le maximum très aplati est situé 8 secondes après l'admission.

Courbe 3. Jusqu'à 200° on obtient toujours des courbes analogues à la précédente, seul le maximum est plus élevé. Pour des températures supérieures, un second maximum apparaît, les amplitudes des 2 maxima croissent et les retards décroissent quand la température augmente. L'amplitude du premier maximum croît beaucoup plus rapidement que celle du second.

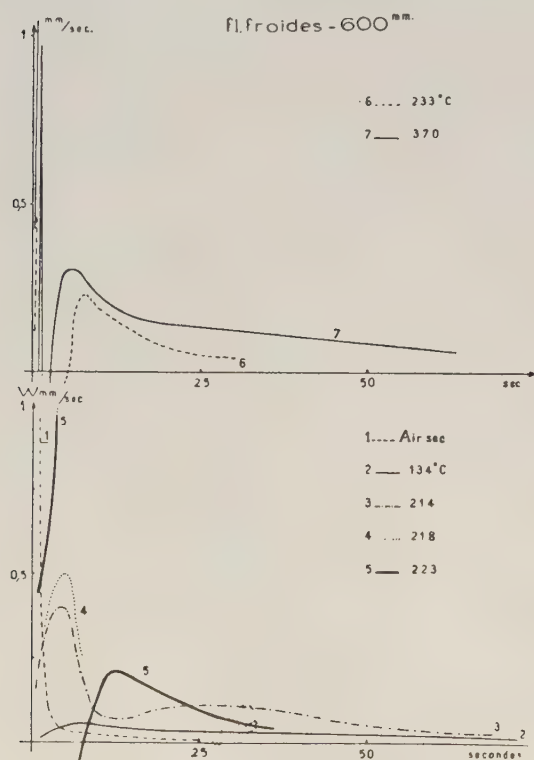


FIG. 11.

Courbe 4. A 218°, pour une élévation de 4°, la courbe 4 donne la valeur du premier maximum alors que celle du second est toujours la même.

Courbe 5. A 223° nous observons la flamme froide que nous avons déjà décrite. L'amplitude

du premier maximum, qui dépasse largement les limites de l'épure, est devenue pratiquement infinie. Nous avons dit précédemment qu'il n'était pas possible de distinguer exactement le passage de la luminescence à la flamme froide, la comparaison des courbes 3, 4 et 5 le montre de façon concrète. Le passage s'effectue certainement entre 210 et 225°, mais de nombreux enregistrements faits dans cet intervalle de températures n'ont pas mis de discontinuité en évidence : l'amplitude du premier maximum croît rapidement mais continuellement.

La courbe 6, obtenue à 233° est analogue à la précédente, seuls les retards des deux maxima sont plus courts.

La série d'enregistrements, utilisée pour le tracé de ces courbes, n'a pas été reproduite. Elle est analogue; **au point de vue de l'allure** (3) à celle qui est représentée sur la planche II (1 à 6) : traversée, à pression variable, de la limite AB. Ce n'est qu'à température plus élevée que le phénomène devient complexe : planche II (7 à 10). Au voisinage de 340° pour les mélanges à 2,7 % et de 360°C pour 2 % les variations de la vitesse $\frac{dp}{dt}$ en fonction du temps sont représentées par la **courbe 7** : tout d'abord une flamme

froide analogue aux précédentes, mais dont le retard est si faible qu'elle est pratiquement rejetée dans l'admission. Ensuite, un maximum très aigu, qui représente peut-être ce qui deviendra une flamme à l'intérieur de la seconde boucle CDE (fig. 2 et 4) du domaine des flammes froides pour des valeurs de la pression supérieures à l'atmosphère. De toute façon si la réaction correspondant à ce second maximum émet de la lumière il est impossible de la séparer visuellement du premier : l'intervalle de temps est trop court. Le dernier maximum de la courbe 7 correspond à la luminescence qui suit toujours la flamme froide, celle-ci est beaucoup plus importante en durée et en intensité que dans les cas précédents.

Deux hypothèses permettent d'expliquer la différence des enregistrements 7 et 9 de la planche II correspondant aux allures de courbes 6 et 7 de la figure 11.

1) La différence serait due à une perturbation produite par le déclenchement de la flamme froide dans l'admission. Cette hypothèse n'explique pas pourquoi le phénomène est reproductible ni pourquoi cette évolution se produit, quelle que soit la concentration, à une tempéra-

(3) Les enregistrements de la planche II correspondent à une concentration de 2 %.

ture qui est à peu près celle du point de rebroussement C.

2) Les deux portions ABC et CDE (fig. 2 et 4) de la limite des flammes froides correspondraient à deux domaines de réactions différents : 1 et 2.

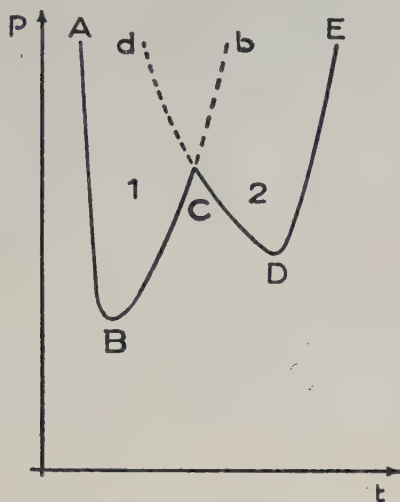


FIG. 12.

Cette hypothèse, qui explique la présence du point de rebroussement C et la complexité plus grande des enregistrements correspondant à des températures supérieures à une valeur donnée, est de beaucoup la plus séduisante. FRELING (45) a montré qu'il en était ainsi dans le cas de l'hexane et que les courbes BC et CD se prolongeaient à l'intérieur du domaine suivant Cb et Cd (fig. 12). Dans le cas de l'acétal, il n'est pas possible de conclure à cause de la valeur élevée des coordonnées de C et de la trop faible valeur des périodes d'induction.

Étude de l'influence de l'azote.

Nous avons étudié le passage de la limite AB du domaine des flammes froides, à température constante et à pression constante, dans le cas de deux mélanges contenant les mêmes pressions partielles d'oxygène et d'acétal que les mélanges à 2 et 2,7 % mais dont les pressions partielles d'azote ont été réduites au 1/10 de leur valeur. La planche III reproduit quelques enregistrements choisis parmi deux de ces séries.

Dans l'étude des résultats de l'observation visuelle, nous avons déjà dit que la diminution de la pression partielle d'azote facilitait la détermination de la limite AB et que la célérité de la flamme était plus grande. La cinétique montre en effet, des enregistrements d'un tout autre

type que celui qui correspond aux mélanges dilués. D'une façon générale, la durée de la montée en pression passe de 1/2 seconde environ à 1/10 (comparaison de pl. II, 1, 2 et de pl. III, 1, 2, 3). Il n'est évidemment pas possible de calculer une vitesse de propagation de la flamme à partir de ces données mais elles permettent tout de même d'en donner une idée.

Tableau des reproductions de la planche III

N°	t	p	MÉLANGE
1	236°C	250mm.	Acétal : 14,3 mm. Oxygène : 147. Azote : 55.
2	»	220	
3	»	200	
4	»	165	
5	»	151	
6	»	142	
7	»	134	
8	251	185	Acétal : 21 mm Oxygène : 153. Azote : 58.
9	234	»	
10	232	»	
11	226	»	
12	220	»	
13	217	»	

L'importance de la réaction qui suit cette montée en pression est proportionnellement plus grande, tandis que la période d'induction est le siège d'une évolution beaucoup plus faible : la tangente au point d'inflexion b (pl. I, 1) est presque horizontale (4) (pl. III, 2 à 5, 9 à 12).

Au contraire des mélanges dilués, lorsque la pression d'admission décroît, l'enregistrement de la flamme froide donne une courbe qui ne s'aplatit pas. La durée qui s'écoule entre la naissance de la flamme et la fin de sa propagation reste à peu près constante quelle que soit la pression, sauf au voisinage immédiat de la limite : planche III, 1 à 7. Dans cette série, seul le n° 6 rappelle les résultats obtenus avec l'air.

La discontinuité est encore plus grande dans le passage de la limite à pression constante : planche III, 8 à 13. Nous avons dit plus haut que dans le cas des mélanges à 2,7 %, le passage de la luminescence de flamme froide à la flamme froide était compris entre 210° et 225°, mais que de nombreux enregistrements faits dans cet intervalle n'ont pas mis de discontinuité en évidence : l'amplitude du maximum décroît rapidement mais uniformément quand

(4) Dans toutes ces comparaisons, il faut évidemment tenir compte de la différence des pressions d'admission.

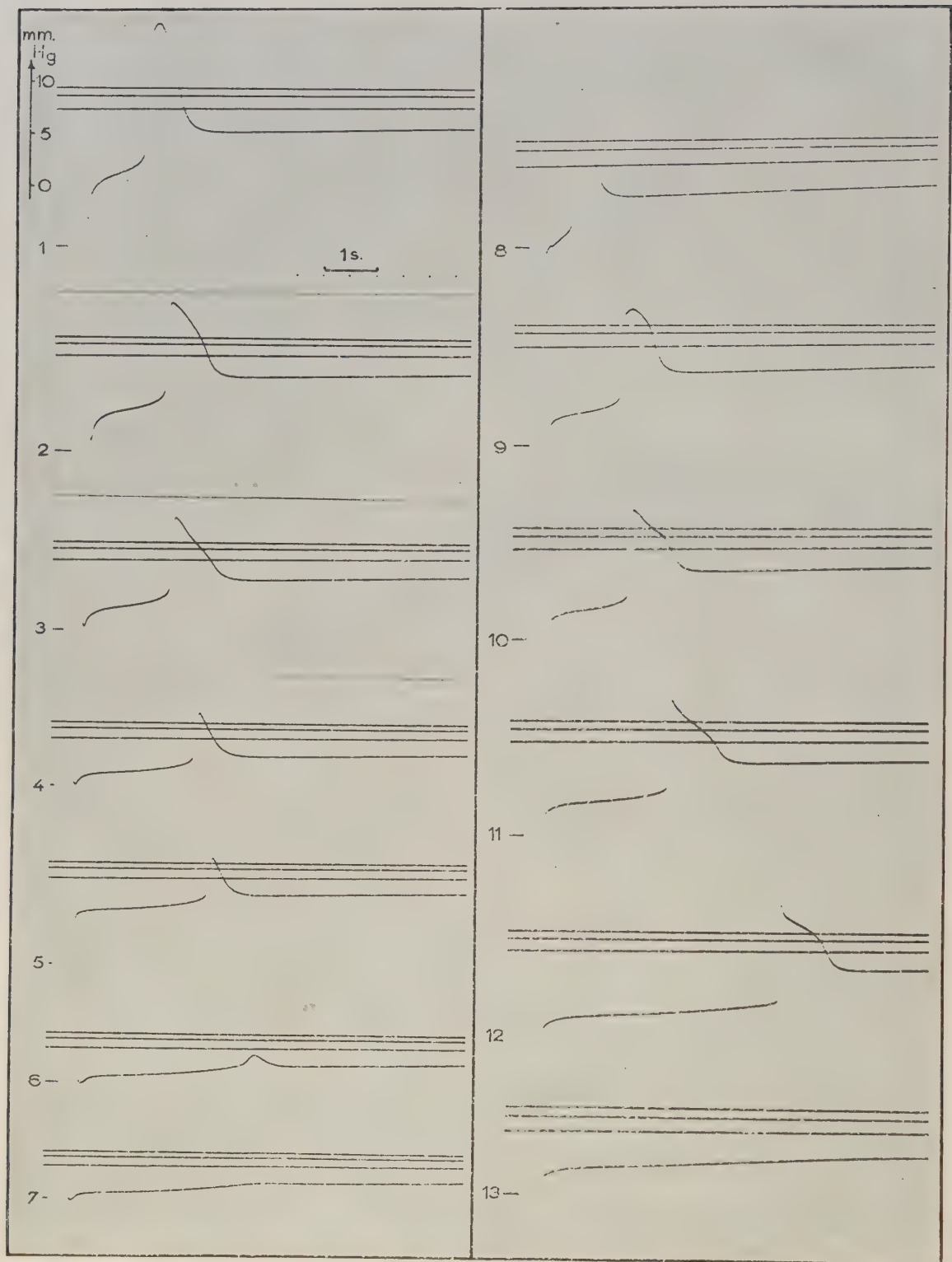


Planche III.

la température décroît. Ici, avec un mélange contenant la même pression partielle d'acétal et d'oxygène, la transition s'effectue brusquement entre 220 et 217° (planche III, 12 et 13) sans qu'il soit possible de mettre en évidence un stade intermédiaire.

D'autre part la comparaison des différents enregistrements de la seconde partie de la planche III montre que l'amplitude de la montée en pression est à peu près indépendante de la température, au voisinage de la limite, et que l'allure du phénomène évolue. Pour les températures basses, après une brusque élévation, la pression diminue rapidement pendant un temps très court pour se stabiliser ensuite pendant une à deux secondes et décroître lentement ⁽⁵⁾ (pl. III, 12). Lorsque la température croît, la durée du phénomène devient de plus en plus faible et la période pendant laquelle la pression avait tendance à se stabiliser disparaît. L'allure de la courbe se rapproche alors (pl. III, 8 et 9) de ce qui a été trouvé dans le cas de l'air : courbe en cloche dissymétrique, mais, différence fondamentale, **il y a toujours augmentation du nombre des molécules** (pl. III, 1 à 5 et 8 à 12). Il est donc probable que la température atteinte dans le cas de la flamme froide des mélanges sous-azotés soit plus élevée et conduise à des produits finaux différents. Il n'est pas possible d'émettre d'hypothèses sur un schéma réactionnel aussi complexe sans faire d'analyses, celles-ci seront difficiles, en effet :

La faible valeur des périodes d'induction gênera l'analyse chimique.

La spectrographie par émission sera pratiquement impossible à cause de la faiblesse de l'intensité lumineuse.

Dans la spectrographie par absorption, si le rayon incident est constitué par de l'ultra-violet, il modifiera le cours de la réaction.

Étude des périodes d'induction.

Énergie d'activation.

Coefficient de température.

Nous avons donné, au début de ce mémoire, un bref aperçu des données théoriques relatives à la limite d'un domaine « d'explosions » et à leurs périodes d'induction. On admet que le phénomène se déclenche lorsque la vitesse de réaction atteint une valeur critique W_k . Dans

le cas des flammes froides, et particulièrement dans le cas de celles que l'on obtient avec les mélanges contenant de l'air, une telle hypothèse est évidemment hasardeuse. Nous l'avons prise comme moyen de travail pour voir jusqu'à quel point il est possible de relier les valeurs des périodes d'induction entre elles et avec la limite inférieure AB du domaine. Cette étude ne sera possible que dans un intervalle de température restreint.

Déterminons tout d'abord les valeurs de E et de n, dans le cas des mélanges à 2,7 % et des mélanges équivalents sous-azotés, au moyen des formules 6 et 7 (cf. introduction) :

$$\log \tau = \left(\frac{E}{R} \log e \right) \frac{1}{T} + C^{\text{te}}$$

$$\log \tau = -n \log p + C^{\text{te}}.$$

La figure 13 donne les deux courbes $\tau = f(T)$ et $\log \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Le tableau X, ci après, indique les valeurs qui ont été utilisées pour les tracer. Les périodes d'induction τ ont été mesurées sur les enregistrements en prenant, pour origine, l'ouverture du robinet d'admission (point a de la figure 10). Ce choix n'a d'ailleurs pratiquement aucune influence sur les coefficients angulaires des droites que nous déterminons. Nous avons indiqué le numéro de l'enregistrement utilisé pour montrer que les expériences qui ne font pas partie d'une même série sont, en général, divergentes. Les mélanges sous-azotés seront désignés symboliquement par la concentration équivalente avec l'air, suivie de $\frac{N_2}{10}$.

Les courbes $\log \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sont sensiblement des droites dont les coefficients angulaires conduisent aux valeurs de l'énergie d'activation :

$$E = \frac{0,5}{1,05} \cdot 10^4 \cdot \frac{R}{\log e} \approx 20.000 \text{ pour } 2,7 \%$$

et

$$E = \frac{0,5}{0,89} \cdot 10^4 \cdot \frac{R}{\log e} \approx 25.000 \text{ pour } 2,7 \% \left(\frac{N_2}{10} \right).$$

La figure 14 donne les deux courbes

$$\tau = f(p_a + p_{O_2})$$

et

$$\log \tau = f[\log(p_a + p_{O_2})]$$

p_a étant la pression partielle d'acétal et p_{O_2} la pression partielle d'oxygène.

(5) La portion descendante de la courbe, que ce soit dans le cas des mélanges azotés ou sous-azotés, ne saurait être due uniquement à un refroidissement de la masse gazeuse. Celui-ci serait beaucoup plus rapide (cf. flammes normales).

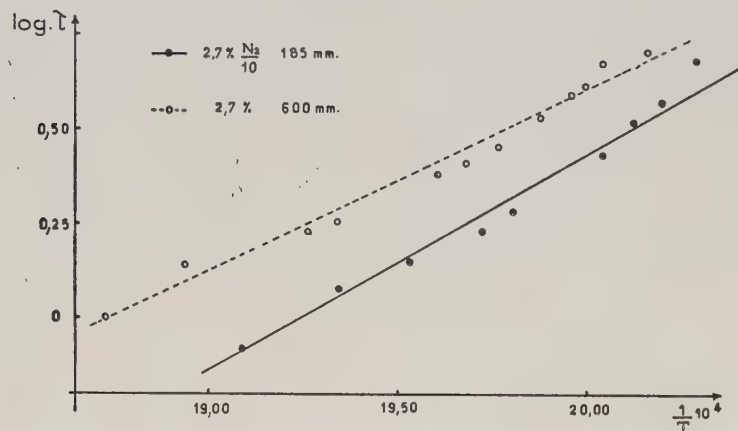
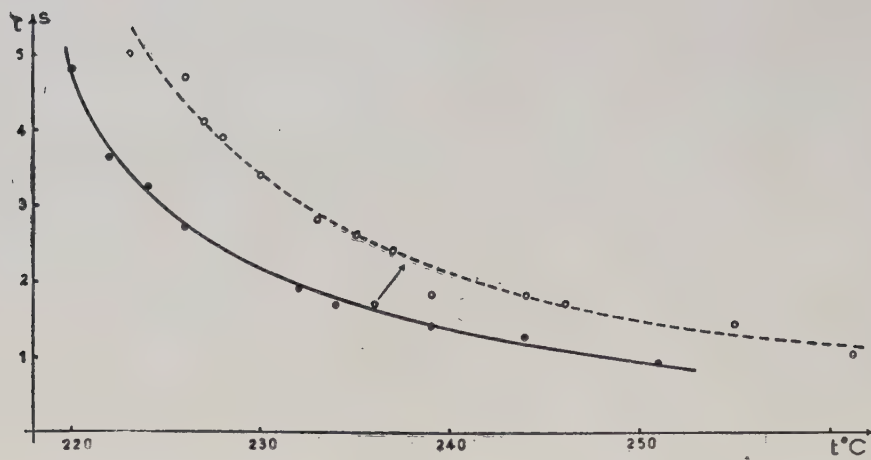


FIG. 13.

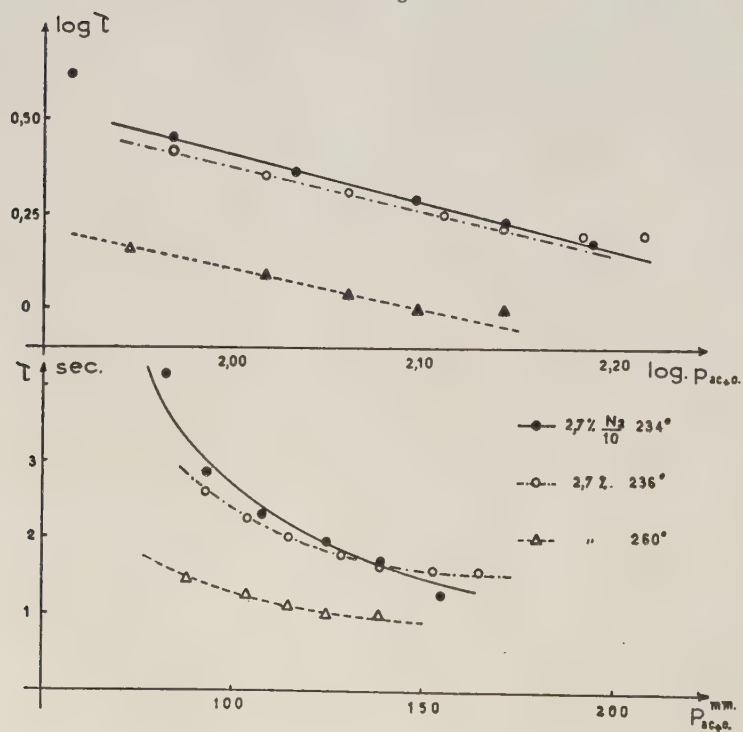


FIG. 14.

ET LA CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DE L'ACÉTAL DIÉTHYLIQUE

Coordonnées des points de la fig. 13.

C	N°	p	t	τ	T	$\frac{I}{T} \times 10^4$	$\log_{10} \tau$
		mm.	°C	sec.	°K		
2,7%	I32	600	223	5	496	20,16	0,70
	I24		226	4,7	499	20,04	0,67
	I31		227	4,1	500	20,00	0,61
	I30		228	3,9	501	19,96	0,59
	I29		230	3,4	503	19,88	0,53
	I28		233	2,8	506	19,76	0,45
	I27		235	2,6	508	19,68	0,41
	360		236	1,7	509	—	—
	I22		237	2,4	510	19,61	0,38
	I26		239	1,8	512	—	—
	I18		244	1,8	517	19,34	0,25
	I20		246	1,7	519	19,27	0,23
	I19		255	1,4	528	18,94	0,15
	I33		261	1,0	534	18,73	0,00
2,7 $\left(\frac{N_2}{10}\right)$	386	185 ($\equiv 600$)	220	4,8	493	20,28	0,68
	383		222	3,6	495	20,20	0,56
	385		224	3,2	497	20,12	0,51
	382		226	2,7	499	20,04	0,43
	381		232	1,9	505	19,80	0,28
	390		234	1,7	507	19,72	0,23
	380		239	1,4	512	19,53	0,15
	379		244	1,25	517	19,34	0,08
	388		251	0,9	524	19,01	0,09

Coordonnées des points de la fig. 14.

c	N°	p	t	τ	$\log \tau$	$p_a + p_{O_2}$	$\log (p_a + p_{O_2})$
		mm.	°C	sec.		mm.	
2,7 %	358	710	236	1,6	0,20	165	2,217
	359	660		1,6	0,20	153	2,185
	360	600		1,65	0,215	139	2,143
	361	555		1,8	0,250	129	2,111
	362	497		2,0	0,307	115	2,061
	363	450		2,25	0,352	104	2,017
	364	400		2,6	0,415	93	1,968
2,7 %	I33	600	260	1,0	0	139	2,143
	I36	540		1,0	0	125	2,097
	I35	495		1,1	0,037	115	2,061
	I34	450		1,25	0,093	104	2,017
	I37	380		1,45	0,161	88	1,945
2,7 $\left(\frac{N_2}{10}\right)$	389	206	234	1,5	0,18	155	2,190
	390	185		1,7	0,23	139	2,143
	391	167		1,95	0,29	125	2,097
	392	144		2,3	0,36	108	2,033
	393	124		2,85	0,45	93	1,968
	395	109		4,15	0,62	82	1,914

Dans les trois cas envisagés, n est égal à :

$$\frac{0,5}{0,432} = 1,16 \text{ pour } 2,7 \%, \quad t = 236^\circ$$

$$\frac{0,5}{0,48} = 1,04 \text{ pour } 2,7 \%, \quad t = 260^\circ$$

et

$$\frac{0,5}{0,4} = 1,25 \text{ pour } 2,7 \left(\frac{N_2}{10} \right), \quad t = 234^\circ$$

Nous voyons que, là encore, les trois droites obtenues sont sensiblement parallèles. La valeur moyenne de n est égale à 1,15.

Pour le mélange à 2 % et le mélange équivalent sous-azoté, nous ne donnerons que les courbes :

$$\log \tau = f \left(\frac{1}{T} \right)$$

et

$$\log \tau = f [\log (p_a + p_{O_2})].$$

Les courbes donnant la période d'induction en fonction de la température et en fonction de la pression ont la même allure que précédemment.

La figure 15 donne $\log \tau = f \left(\frac{1}{T} \right)$ avec les valeurs suivantes :

La figure 16 donne

$$\log \tau = f [\log (p_a + p_{O_2})]$$

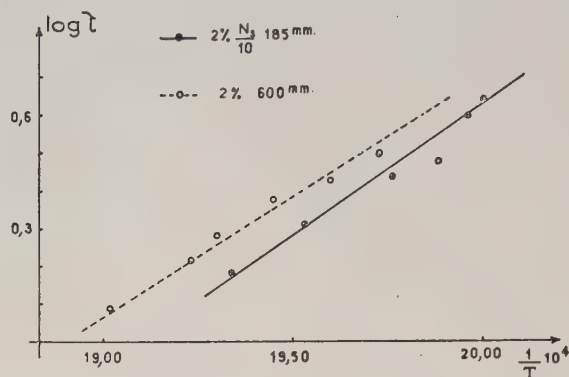


FIG. 15.

Pour le mélange 2 % $\left(\frac{N_2}{10} \right)$, nous trouvons $n = 1,4$ du même ordre que les valeurs précédentes. Par contre, pour le mélange avec l'air à 2 %, la dispersion des points est très grande et la valeur de n égale à 0,6 est erronée. Ce fait

Coordonnées des points de la fig. 15.

c	N°	p	t	τ	T	$\frac{1}{T} 10^4$	$\log_{10} \tau$
		mm.	°C	sec.	°K		
2 %	191	600	230	3,0	503	19,88	0,48
	186		234	3,1	507	19,72	0,49
	188		237	2,65	510	19,61	0,42
	185		241	2,4	514	19,46	0,37
	184		245	1,9	518	19,31	0,28
	183		247	1,65	520	19,23	0,22
	187		253	1,2	526	19,01	0,09
	306		290	110	—	—	—
2 % $\left(\frac{N_2}{10} \right)$	404	185 (= 600)	227	4,4	500	20,00	0,64
	407		228	4,0	501	19,96	0,60
	403		233	2,7	506	19,76	0,44
	402		239	2,0	512	19,53	0,31
	401		244	1,5	517	19,34	0,18

qui conduisent à deux déterminations voisines de l'énergie d'activation, mais supérieures à celles qui ont été trouvées pour les mélanges à 2,7 % :

$$2 \% \quad E = \frac{0,5}{0,79} \cdot 10^4 \frac{R}{\log e} = 29.000$$

$$2 \% \left(\frac{N_2}{10} \right) E = \frac{0,5}{0,73} \cdot 10^4 \frac{R}{\log e} = 32.000$$

est peut-être dû à la proximité de la limite AB et de la verticale (parallèle à l'axe des pressions) sur laquelle se placent les points étudiés. Il n'était pas possible d'opérer à température plus élevée par suite de la diminution trop rapide des retards.

Avant de tirer une conclusion des résultats ci-dessus, essayons de rattacher la valeur de l'énergie d'activation à celle du coefficient de

Coordonnées des points de la fig. 16.

<i>c</i>	N°	<i>p</i>	<i>t</i>	τ	log. τ	$p_a + p_{O_2}$	log ($p_a + p_{O_2}$)
		mm.	°C	sec.		mm.	
2 %	320	723	235	1,9	0,28	163	2,212
	325	715		1,95	0,29	161	2,207
	323	700		1,9	0,28	158	2,199
	324	700		1,87	0,27	158	2,199
	38	697		2,4	—	157	—
	326	685		2,1	0,32	154	2,188
	321	683		2,0	0,305	154	2,188
	322	673		1,85	0,27	152	2,182
	327	650		1,95	0,29	146	2,164
	328	607		2,0	0,305	136	2,134
	(fig. 15)	600		2,95	0,47	135	2,130
	329	550		2,25	0,35	124	2,093
	330	496		2,30	0,36	112	2,049
2 % ($\frac{N_2}{10}$)	408	250	236°	1,45	0,16	186	2,270
	409	220		1,8	0,255	184	2,215
	410	200		2,05	0,31	149	2,173
	411	165		2,65	0,425	123	2,090
	414	151		2,95	0,47	112	2,049
	412	142		3,6	0,555	106	2,025

TABLEAU X.

<i>c</i>	<i>t</i>	T	<i>p</i>	<i>p/T</i>	log <i>p/T</i>	<i>I/T</i> · 10 ⁴	INDICATIONS
	°C	°K	mm				
2,7 %	221	494	662	1,34	0,127	20,25	Limite déterminée par observation visuelle. A = 2.900
	231	504	523	1,04	0,017	19,85	
	236	509	468	0,92	— 0,036	19,66	
	247	520	360	0,692	— 0,160	19,24	
	224	497	600	1,21	0,083	20,12	D'après les enregistrements : A = 5.000
	236	509	360	0,71	— 0,149	19,66	
	219	492	185	0,376	̄1,575	20,33	A = 4.400
	234	507	105	0,208	̄1,318	19,75	
2 %	223	496	620	1,25	0,097	20,18	D'après l'observation visuelle : A = 2.100
	245	518	424	0,82	— 0,086	19,32	
	226	499	600	0,120	0,079	20,03	D'après les enregistrements : A = 4.700
	235	508	430	0,850	— 0,071	19,71	
2 % ($\frac{N_2}{10}$)	226	499	185	0,371	̄1,569	20,03	A = 3.500
	236	509	139	0,274	̄1,438	19,65	

température de la limite inférieure du domaine d'inflammation froide au moyen des formules que nous avons déjà citées :

$$(8) \log p = \frac{A}{T} + B$$

$$9) \log \frac{p}{T} = \frac{A}{T} + B$$

avec

$$A = \frac{E \log e}{nR}$$

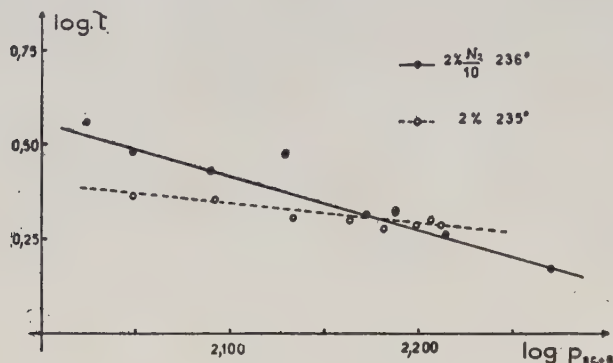


FIG. 16.

Ces calculs ont été faits à partir de la formule (9), la formule (8) conduit à des résultats voisins, dans le premier cas par exemple, nous aurions trouvé $A = 2.700$ au lieu de $A = 2.900$.

Pour conclure, nous résumerons, dans le tableau XI, les résultats trouvés à partir des périodes d'induction, dans les pages précédentes. A partir des valeurs de E et de n , nous calculerons A pour comparer avec les résultats obtenus dans le tableau X.

TABLEAU XI.

c	E	n	A	
2,7%	20.000	1,1	3.900	$A = \frac{E \log e}{nR}$
2,7% $\left(\frac{N_2}{10}\right)$	25.000	1,25	4.300	
2%	29.000			$= \frac{E}{n} \cdot 0,2$
2% $\left(\frac{N_2}{10}\right)$	32.000	1,4	4.900	

La comparaison des tableaux X et XI montre que, sauf dans le cas du mélange à 2,7 % sous-

azoté, les valeurs du coefficient de température calculées à partir de la limite du domaine d'une part et de l'énergie d'activation d'autre part, diffèrent de 15 à 30 %.

Precision des mesures de A , E , n . Conclusion.

L'évaluation de A est imprécise. Elle repose, en effet, sur la détermination de la limite AB du domaine des flammes froides qui se heurte

à deux causes d'erreurs : la faible intensité lumineuse de ces flammes dans le cas de l'observation visuelle, nous l'avons déjà étudiée. L'impossibilité de différencier la flamme froide de la luminescence, aussi bien sur les enregistrements que dans l'observation visuelle.

A pression élevée, cette seconde cause d'erreurs disparaît pour les mélanges sous-azotés mais, les intervalles de température et de pression dans lesquels A est déterminé, étant plus faibles, la précision n'est pas meilleure. Dans le cas du dernier mélange du tableau X, par exemple, une erreur de 10 mm sur la pression inférieure (139 mm) entraîne sur A une variation de 20 %.

Dans la détermination de E et de n les points sont, en général, correctement placés sur les droites $\log \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et $\log \tau = f(\log p)$, à l'exception des points extrêmes. Ceci tient à deux raisons :

a) A l'intérieur du domaine, les retards deviennent très faibles, d'où une incertitude plus grande sur leur évaluation.

b) Au voisinage de la limite, la valeur de la période d'induction devient instable et, comme nous l'avons déjà dit, il y a confusion entre la flamme froide et la luminescence.

Nous avons cherché à utiliser, dans cette étude, des enregistrements d'une même série. En effet, la période d'induction est influencée par les expériences précédentes et un essai isolé conduira à des résultats divergents, les tableaux précédents en offrent plusieurs exemples. Mais nous devons remarquer, et c'est là l'essentiel, que deux séries d'expériences correspondant à des états différents du pyromètre, **conduisent à des droites parallèles** (aux erreurs d'expérience près). Le coefficient angulaire, dont sont déduites les valeurs de E et n , n'est donc pas influencé. Par contre, aucune interprétation ne peut être faite au sujet de la constante a du gaz inerte. Nous l'avons déjà signalé, de telles expériences nécessiteraient un appareil muni de deux réserves contenant les deux mélanges à étudier ou, ce qui serait probablement mieux, un chauffage du pyromètre à haute température entre chaque expérience.

Nous donnerons les équations reliant la période d'induction, la température absolue et la somme des pressions partielles d'acétal et d'oxygène, sous la forme :

$$\tau p_{a+o_2}^{1,2} e^{-\frac{22.000}{RT}} = Cte$$

pour les mélanges acétal-air à 2,7 % et les mélanges équivalents.

Et :

$$\tau p_{a+o_2}^{1,4} e^{-\frac{30.000}{RT}} = Cte$$

pour les mélanges équivalents à 2 % avec l'air mais contenant une faible proportion d'azote.

Le calcul du coefficient de température à partir de ces données ne conduira qu'à un ordre de grandeur.

Oxydation lente et flammes normales.

Ces deux phénomènes ⁽⁶⁾ seront traités dans le même chapitre, ils correspondent, en effet, à deux stades différents d'une même réaction. Nous avons vu dans l'introduction que, lorsque la vitesse d'une réaction atteint une valeur critique W_k la flamme prend naissance, soit parce que la quantité de chaleur dégagée est supérieure à celle qui est perdue par conduction, rayonnement, etc... (théorie thermique), soit parce que la longueur de la chaîne devient infinie (théorie des chaînes).

Nous étudierons en premier lieu l'évolution

(6) Ils correspondent aux régions II et III des diagrammes décrits dans la première partie.

des enregistrements lorsque la température croît de la limite des flammes froides à celle des flammes normales, la pression restant constante et égale à 200 mm.

Évolution du phénomène avec la température.

Le premier enregistrement reproduit sur la planche IV correspond à un point situé au-dessous du minimum de la première boucle du domaine des flammes froides. La vitesse dp/dt , pratiquement constante pendant la première phase de la réaction, décroît rapidement et garde une valeur faible pendant une longue durée avant de s'annuler. L'allure du second enregistrement est identique, sa comparaison avec le premier permet de présumer que la quantité de produits initiaux prenant part à la réaction décroît quand la température augmente. Le début de l'enregistrement 3 a l'allure classique d'un échauffement et, par conséquent, indique qu'il n'y a pas de réaction de retard très faible. L'élévation de température provoque donc une régression de cette réaction, nous retrouvons un résultat conforme à la limite du domaine des flammes froides. **A partir de 265°, la combustion des mélanges d'air et d'acétal à 2,7 % est dotée d'un coefficient négatif de température.** Pour les mélanges à 2 %, la température correspondante est du même ordre de grandeur. Tous les corps susceptibles de donner des flammes froides présentent une évolution identique (hydrocarbures paraffiniques, éther, acétaldéhyde, etc...), la preuve irréfutable d'un tel phénomène consisterait à montrer que la **vitesse absolue** de la réaction décroît à partir d'une certaine température, ce n'est pas possible dans le cas de l'acétal.

Tableau des reproductions de la pl. IV.

N°	t	p	c
1	262°C	200 mm	2,7%
2	298	»	»
3	334	»	»
4	369	»	»
5	406	»	»
6	441	»	»
7	484	»	»

Si la température continue à croître, la vitesse de réaction prend, dès le début, une valeur constante mais très faible. Au bout d'un temps qui peut atteindre une dizaine de minutes à 334°

(n° 3), la vitesse croît rapidement pour prendre une valeur plus élevée qui restera encore constante pendant une durée appréciable puis tend vers zéro. La luminescence de la région II des diagrammes étudiés dans la première partie cor-

lable et les enregistrements obtenus prennent alors l'allure du n° 7. Pour des températures plus élevées on pénètre à l'intérieur du domaine d'inflammation normale.

Pour le mélange à 2 %, la description serait

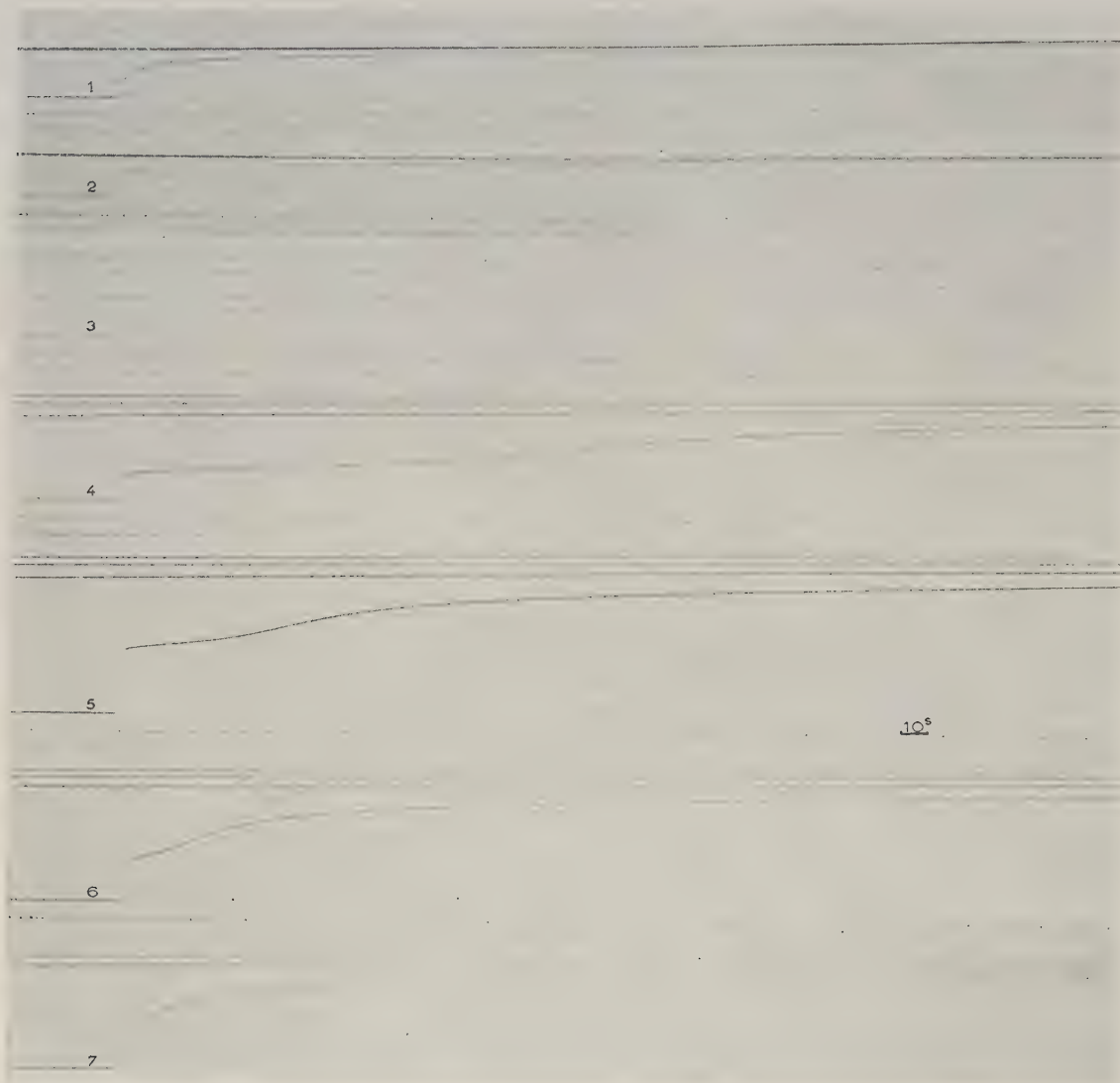


Planche IV.

respond à la seconde phase de la réaction, elle commence à être visible à 370° environ (n° 4, pl. IV) avec un retard de 125 sec. Celui-ci continue à décroître, la première phase étant couverte par la seconde (n° 5 et 6). Au delà de 460°, la valeur maximum de la vitesse est atteinte aussitôt après la fin de l'équilibre thermique, la période d'induction n'est plus déce-

analogue mais à 200 mm le domaine atteint serait celui des flammes à long retard. Nous en ferons l'étude dans le chapitre suivant.

A haute pression, l'évolution est identique, mais se produit dans un intervalle de températures beaucoup plus resserré, surtout à 2,7 %. Après avoir franchi la limite DE du domaine des flammes froides on obtient des enregistre-

ments tels que 2 (pl. IV) dont l'allure se transforme très rapidement pour donner l'allure classique de la luminescence dont la période d'in-

duction est négligeable (I, pl. V), qui est exactement du même type que (7, pl. IV). Au voisinage immédiat de la limite HK du domaine des

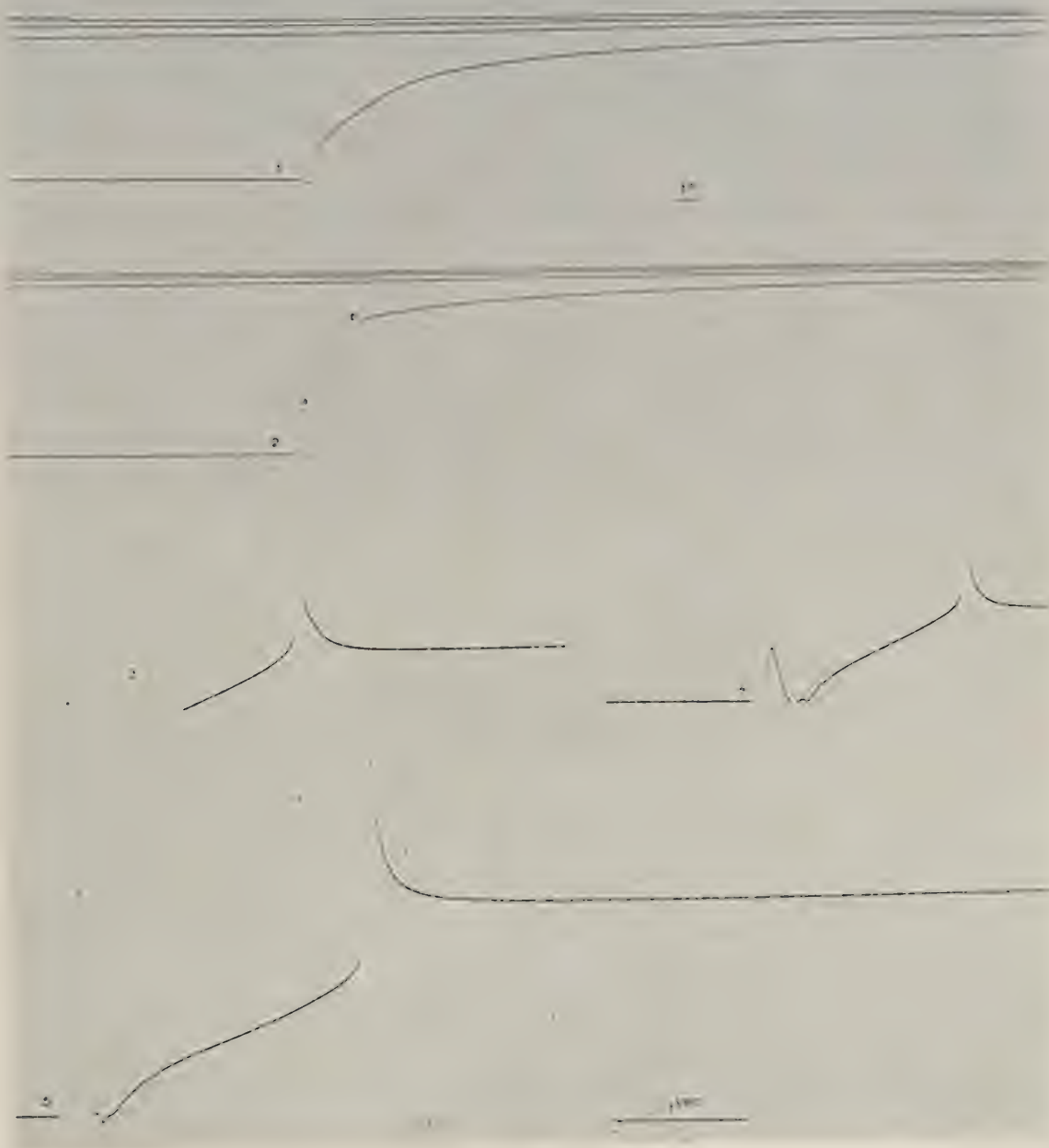


Planche V.

flammes normales, l'enregistrement prend la forme caractéristique de (2, pl. V). La cassure entre la portion rectiligne *a b* et la fin de la réaction est d'autant plus marquée que le voisinage de HK est plus immédiat.

Lorsque cette limite a été franchie, le début de l'enregistrement garde la même allure, mais, au moment de la naissance de la flamme la pression croît avec une rapidité telle que le manomètre ne peut en suivre les variations (3, 4, 5, pl. V). La durée du phénomène est de l'ordre du 1/10 seconde, le refroidissement des gaz est extrêmement bref, seule la fin de celui-ci peut être suivie par le manomètre, il est complètement terminé au bout de 1/2 seconde.

Tableau des reproductions de la planche V.

N ^o	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>c</i>
1	501°C	600 mm	2%
2	520	600	»
3	531	600	»
4	547	485	»
5	506	600	2,7 %

Étude de la vitesse de réaction en fonction du temps.

Nous avons vu que les trois premiers enregistrements de la planche IV marquaient la régression de la réaction correspondant à la périphérie du domaine des flammes froides. Il est certain que la mise en évidence d'un enregistrement compris entre cette première zone et la zone de luminescence et pour lequel aucune réaction n'aurait lieu, est impossible. En effet, il y a forcément un léger chevauchement des deux réactions.

La figure 17 (1) représente l'allure de la courbe $W = f(t)$ dans le cas d'un enregistrement d'oxydation lente, à basse température, du type (3, pl. IV) et à température plus élevée (fig. 17, 2) du type (7, pl. IV) ou (1, pl. V). Étudions le passage d'une courbe à l'autre.

Dans le premier cas, nous avons affaire à deux réactions qui se succèdent et dont les vitesses sont à peu près constantes. Comme les enregistrements antérieurs permettent de supposer qu'aucune réaction très rapide ne se passe dans l'admission, nous sommes obligés d'admettre que la première de ces réactions intéresse l'acétal qui s'oxyde pour donner des produits susceptibles de participer à la seconde réaction. Cette dernière peut évidemment commencer

avant que l'autre soit terminée, il est d'ailleurs probable que, plus la température augmente, plus le chevauchement est important. Mais tant que la période d'induction de la seconde réaction est suffisamment importante, le premier stade est visible. Il est donc logique d'admettre que, pour les températures élevées, il est partiellement rejeté dans l'admission. L'allure de la courbe $W = f(t)$ est alors analogue à celle que représente la figure 17 (2), il est impossible de dire comment s'effectue le raccordement avec l'origine, nous avons représenté les deux possibilités par des pointillés.

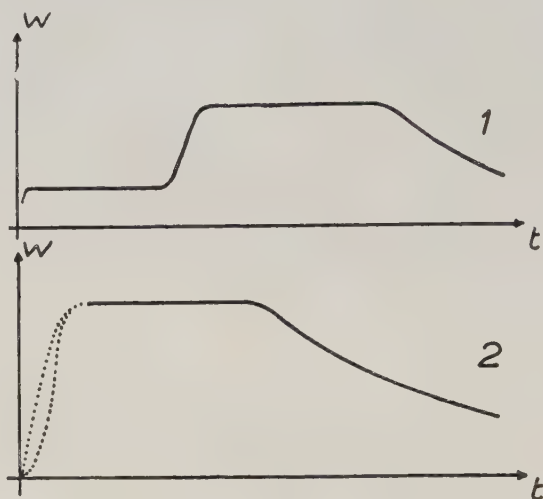


FIG. 17.

Comparaison avec d'autres combustibles.

Nous avons cherché à comparer ces résultats avec ceux de l'oxydation lente et de l'inflammation d'autres corps.

L'oxydation lente des hydrocarbures est caractérisée, comme celle que nous venons d'étudier, par une courbe en S. Au lieu d'obtenir une vitesse pratiquement constante pendant la majeure partie de la réaction, c'est-à-dire une courbe restant longtemps confondue avec la tangente à son point d'inflexion, on a affaire à une variation continue de la vitesse suivant la loi classique $W = A(e^{qt} - 1)$ (formule 1), il en est de même dans le cas de l'inflammation. La vitesse reste très faible pendant la durée de la période d'induction (7) (35) (45).

La courbe de vitesse $W = f(t)$ obtenue dans le cas de l'acétal (fig. 17, 2) rappelle beaucoup plus celles qui ont été obtenues dans le cas des aldéhydes par HINSHELWOOD et FORT (19). La

(7) Période d'induction de la réaction et non de la flamme.

facilité avec laquelle l'acétaldéhyde peut se former rend cette ressemblance tout à fait normale. De telles courbes ont aussi été remarquées dans l'oxydation de l'éthylène (20) (26) et de l'acétylène (23).

Étude de la flamme.

L'étude de la flamme des mélanges à 2 % fournira une nouvelle preuve de l'importance de la réaction d'oxydation lente qui a lieu pendant la période d'induction de la flamme. Quelle que soit la concentration en combustible, la combustion de l'acétal doit provoquer une augmentation de pression ; or les enregistrements 3 et 4 de la planche V montrent qu'au contraire le passage de la flamme entraîne une légère contraction. Il est donc nécessaire que le mélange

V sembleraient indiquer *a priori* que la réaction est terminée après le passage de la flamme normale. Il n'en est rien, des enregistrements à vitesse de rotation très faible (1 tour en 3 heures) montrent qu'après le passage de la flamme, la pression continue à croître pendant quelques minutes pour décroître ensuite.

Cette contraction est particulièrement importante pour les mélanges de concentration légèrement supérieure à celle du mélange stoechiométrique, 2,7 % par exemple. L'allure de la courbe $p = f(t)$ prend alors la forme donnée par la figure 18 (1) : deux contractions pratiquement linéaires dont la seconde peut se poursuivre pendant une vingtaine d'heures. Un essai correspondant à des conditions de température et de pression voisines mais situé à l'extérieur du

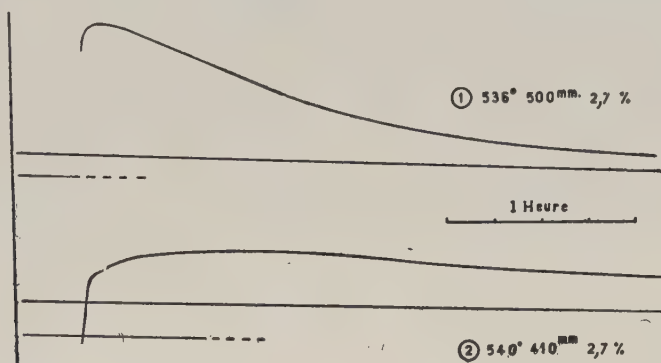
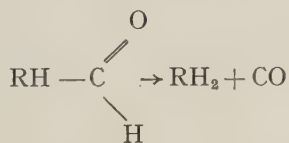


FIG. 18.

contienne des corps dont la combustion ait lieu avec contraction. Cette remarque, jointe à certaines analyses décrites dans la bibliographie (38) (40), permet de dire qu'au moment où la flamme prend naissance le mélange contient une proportion importante d'oxyde de carbone. Ce dernier provient de la décomposition ou de l'oxydation des aldéhydes et peut être aussi des alcools et des acides dont nous avons déjà parlé. Nous donnerons à titre d'exemple :



Dans le cas des mélanges de concentration supérieure à celle du mélange stoechiométrique, la flamme produit toujours une augmentation de pression. Ce résultat est obligatoire puisque la combustion est incomplète (pl. V, 5).

Les enregistrements reproduits sur la planche

domaine d'inflammation conduit à une courbe telle que celle de la figure 18 (2). Des analyses seraient nécessaires pour conclure. Il est possible que la vapeur d'eau formée dans le pyromètre (à condition qu'il s'en forme une quantité suffisante) diffuse pour aller se condenser dans les canalisations extérieures au four. Mais il est beaucoup plus probable qu'après le passage de la flamme, le mélange contienne encore de l'oxygène susceptible d'oxyder une fraction de l'oxyde de carbone formé dans la combustion incomplète. Seule, la seconde contraction de la figure 18 (1) serait due à des condensations extérieures.

Étude des périodes d'induction.

Détermination de E et n.

Pour les mélanges de concentration égale à 2 %, le tableau XII, ci-dessous, permet de tracer les courbes $\log \tau = f(\log p)$ (fig. 19) pour deux températures : 530 et 547° C.

TABLEAU XII.

ESSAI	<i>t</i>	<i>p</i>	τ	$\log \tau$	$\log p$
	°C	mm	* sec.		
517	531	690	1,12	0,049	2,839
526	532	658	1,23	0,090	2,818
518	530	654	1,35	0,130	2,816
519	»	630	1,43	0,155	2,799
520	»	613	1,52	0,182	2,787
521	»	596	1,63	0,212	2,775
522	»	568	1,83	0,262	2,754
523	»	542	2,10	0,322	2,734
527	547	640	0,85	—0,071	2,806
528	»	602	0,88	—0,056	2,780
529	»	565	1,00	0	2,752
530	»	523	1,15	0,061	2,718
531	»	483	1,38	0,140	2,686
532	»	452	1,79	0,253	2,655
451	564	428	1,25	0,097	2,631

* La valeur de τ est donnée avec deux décimales, mais nous n'avons pas la prétention de dire que la seconde est exacte.

Elles conduisent à :

$$n = \frac{0,25}{0,100} = 2,5 \quad \text{pour } 530^{\circ},$$

et :

$$n = \frac{0,25}{0,105} = 2,4 \quad \text{pour } 547^{\circ}$$

Pour des pressions égales, la figure 19 montre que nous connaissons les périodes d'induction correspondant à deux températures. En admettant la linéarité de $\log \tau = \left(\frac{E}{R} \log e \right) \frac{1}{T} + Cte$ calculons E :

TABLEAU XIII.

<i>p</i>	<i>t</i>	τ	$\log \tau$	$\frac{1}{T} 10^4$	E
mm.	°C	°K			
542	530	803	0,322	12,45	54.000
»	547	820	0,03	12,20	
630	530	803	0,155	12,45	42.000
»	547	820	—0,07	12,20	
428	547	820	0,35	12,20	50.000
»	564	837	0,10	11,96	
					49.000
					Moyenne.

Pour les mélanges à 2,7 %, des calculs analogues conduisent à :

TABLEAU XIV.

ESSAI	<i>t</i>	<i>p</i>	τ	$\log \tau$	$\log p$
	°C	mm	sec.		
504	506	670	1,80	0,255	2,826
511	507	644	1,81	0,258	2,809
505	506	634	1,93	0,285	2,802
506	»	600	2,14	0,330	2,778
510	»	600	2,05	0,312	2,778
507	»	568	2,54	0,405	2,754
512	507	564	2,65	0,423	2,751
513	»	540	3,02	0,480	2,732
508	506	538	3,20	0,505	2,730
489	537	500	1,30	0,114	2,699
492	536	500	1,44	0,158	2,699
490	537	480	1,43	0,155	2,681
493	536	473	1,65	0,217	2,675
494	536	452	1,84	0,265	2,655
491	537	450	1,70	0,230	2,653
495	536	434	2,17	0,336	2,637
499	590	303	0,46	—0,337	2,481
500	591	280	0,57	—0,244	2,447
501	»	265	0,60	—0,161	2,423
502	»	250	0,97	—0,013	2,398

$$\text{qui donnent : } n = 3,2 \quad \text{pour } 506^{\circ}\text{C}$$

$$= 2,8 \quad 536^{\circ}$$

$$= 2,5 \quad 537^{\circ}$$

$$= 3,8 \quad 591^{\circ}$$

La dernière évaluation est très grossière, il faut d'ailleurs remarquer que l'on trouve $n = 3$ en éliminant le quatrième point.

Une seule détermination de E est possible, elle conduit à $E = 41.000$.

Nous prendrons comme valeurs moyennes des deux mélanges à 2 et 2,7 % :

$$n = 3$$

$$E = 45.000$$

La première de ces valeurs est un peu élevée mais la précision n'est pas suffisante pour donner deux chiffres représentatifs.

Détermination du coefficient de température.

La figure 20 représente les courbes

$$\log p = \frac{A}{T} + B$$

Les coordonnées des points qui les déterminent ont été calculées à partir des limites HK et H'K', données dans la première partie de ce mémoire, pour les pyromètres de 15,5 et 26,5 mm de diamètre. Le tableau XV, ci-dessous, donne A pour chacune de ces limites.

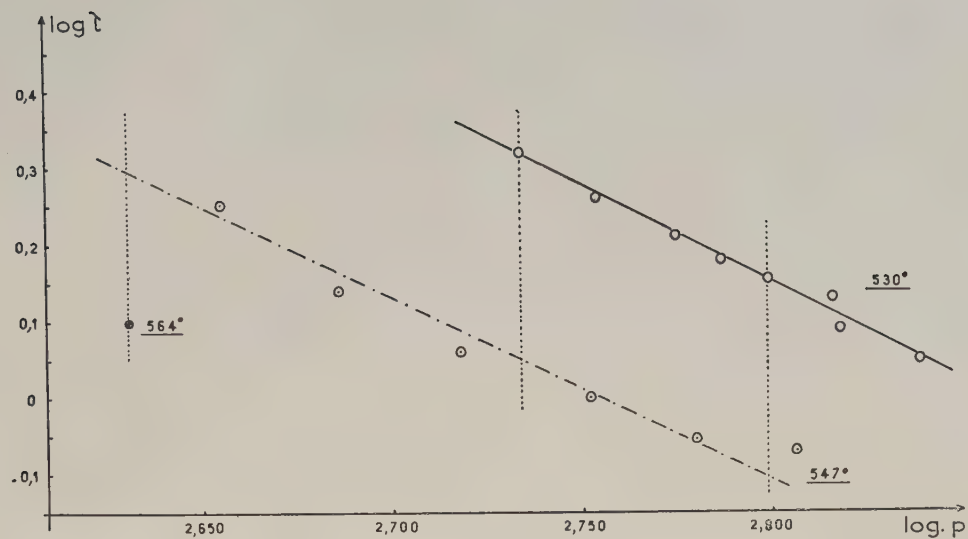


FIG. 19.

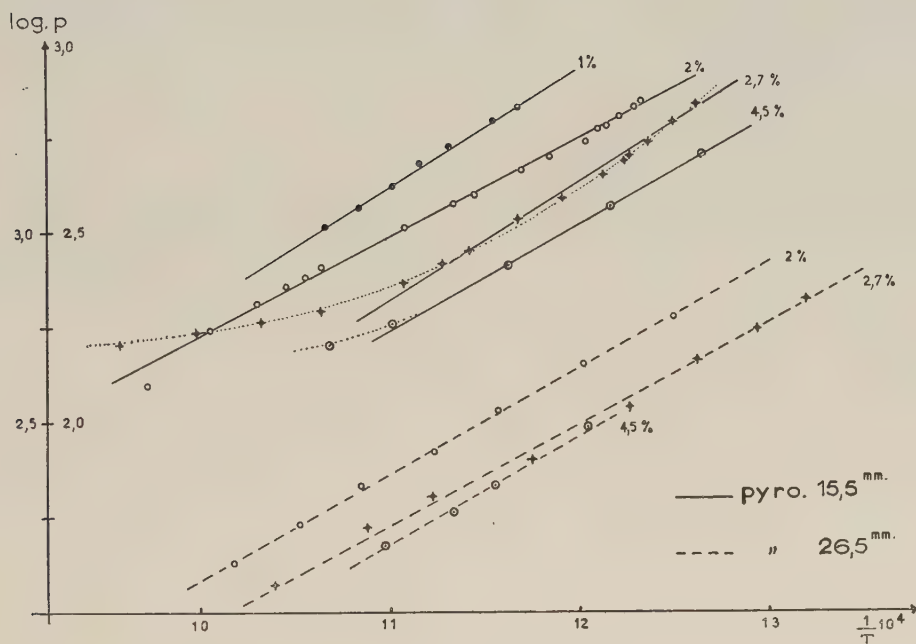


FIG. 20.

TABLEAU XV.

	CONCENTRATION	A
Pyromètre de 15,5 mm :	1%	3.100
	2	2.600
	2,7	3.100
	4,5	2.800
Pyromètre de 26,5 mm :	2	2.800
	2,7	2.700
	4,5	2.900

Le coefficient de température est indépendant de la concentration et du diamètre du pyromètre mais la figure 20 montre que la loi :

$$\log p = \frac{A}{T} + B$$

n'est plus linéaire, dans le cas du premier récipient, pour les valeurs élevées de la concentration. Le coefficient de température de la limite d'inflammation normale décroît alors continuellement lorsque la température croît. Il est probable que le même phénomène se présenterait pour le pyromètre de 26,5 mm à des concentrations plus élevées que celles qui ont été étudiées.

La valeur de A déduite de E et n est égale à 3.200, elle est en assez bon accord avec les résultats du tableau XV, ci-contre.

Conclusion.

Nous relierons la période d'induction de la flamme normale, la pression totale p et la température absolue T par l'équation :

$$\tau p^3 e^{-\frac{45.000}{RT}} = Cte$$

Le coefficient de température de la limite étant égal à :

$$A = \frac{E \log e}{nR} \approx 3.000$$

Flammes à long retard.

Dans l'étude de l'oxydation lente nous avons montré l'évolution du phénomène lorsque la température croît, la pression restant constante et égale à 200 mm. La figure 21 (1 et 2) schématise ces résultats. Pour des concentrations égales à 2 %, les deux portions a et b de la courbe $p = f(t)$ cessent d'être séparées au-dessus de 520° et, *a fortiori*, dans le voisinage de la limite

LM du domaine des flammes à long retard. Par raison de continuité, nous admettons que nous avons toujours affaire à la même réaction complexe d'oxydation lente : la vitesse croît, passe par un maximum très aplati puis tend vers zéro. La période d'induction est trop faible pour que cette évolution de la vitesse soit visible sur les enregistrements du type (2).

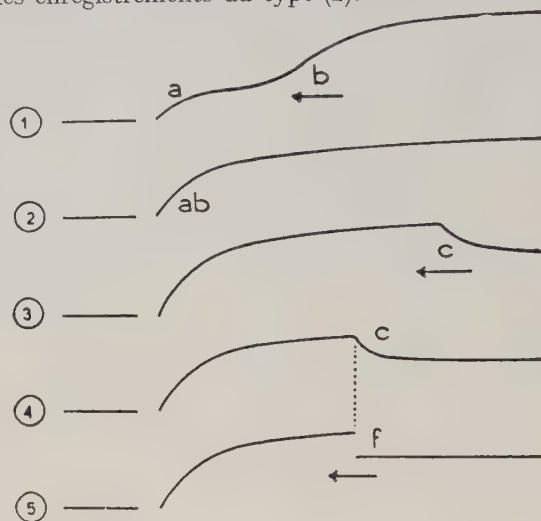


FIG. 21.

Entre 560 et 600°C un phénomène nouveau apparaît : au bout d'un temps assez long la pression décroît et tend vers une nouvelle limite, la forme est celle d'un S renversé (fig. 21, 3). Le retard de cette contraction décroît lorsque la température augmente (il est de 15 minutes environ à 610°).

Au passage de la limite LM cette contraction lente est remplacée par une flamme. De part et d'autre de LM il n'y a pas discontinuité du retard entre la contraction et la flamme, de plus la variation négative de pression est du même ordre de grandeur (fig. 21, 4 et 5). A l'intérieur du domaine, le retard de la flamme est évidemment d'autant plus faible que la température est plus élevée et la pression plus haute.

La planche VI reproduit quelques-uns des enregistrements que nous venons de décrire :

(1) Point éloigné du domaine des flammes à long retard.

(2) (3) Contractions.

(4) (5) Passage de la limite LM. Dans le voisinage immédiat de cette limite, une légère contraction précède la naissance de la flamme. De part et d'autre de la limite les périodes d'induction sont égales.

(6) La pression décroît, la période d'induction est plus élevée.

ET LA CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DE L'ACÉTAL DIÉTHYLIQUE

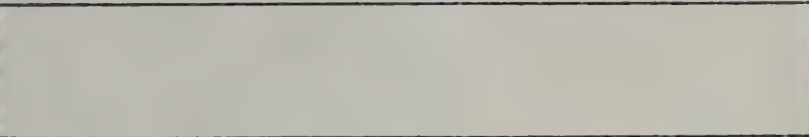
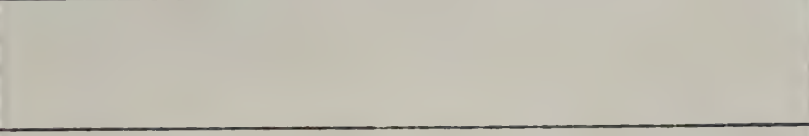
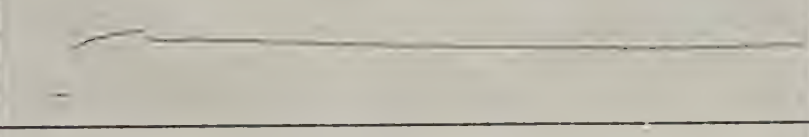
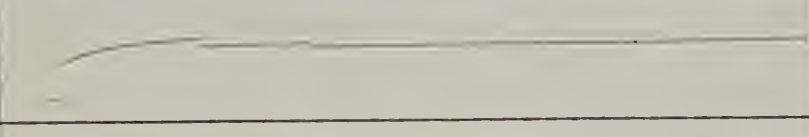
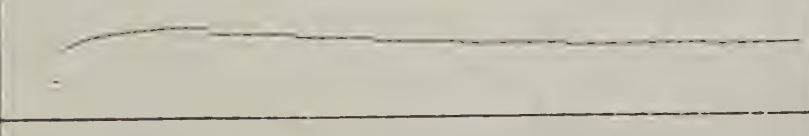
	<u>mélange à 2 %</u>	$t^{\circ}\text{C}$	p^m_m	temps
1		576	100	5 ^{min}
2		598	150	"
3		617	200	1 ^m
4		621	163	5 ^{sec}
5		"	158	"
6		"	100	"
7		600	125	5 ^{m.}
8		607	100	"
9		595	"	"
10		620	70	"

Planche VI.

Passage des flammes normales aux flammes à long retard.

Études de même l'évolution du phénomène à température constante, lorsque la pression décroît. Le long de la limite L K (fig. 4), la discontinuité dont il a déjà été question dans l'étude visuelle⁽⁹⁾ prend une importance fondamentale, en effet, l'étude cinétique met en évidence deux phénomènes entièrement différents pour une variation de la pression d'admission aussi petite qu'on le veut de part et d'autre de L K :

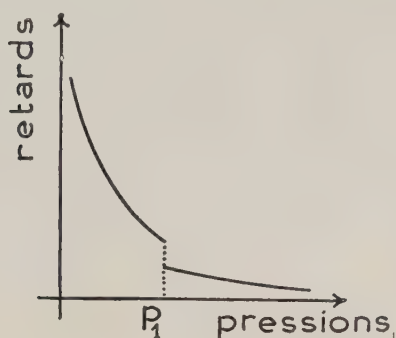


FIG. 22.

D'une part, la flamme normale : la vitesse de réaction **croît continuellement** et devient pratiquement infinie au moment de la naissance de la flamme (cf. chapitre précédent).

D'autre part, le phénomène qui vient d'être décrit : la vitesse de réaction croît, passe par un maximum aplati, **puis décroît pour devenir presque nulle**, pendant une durée relativement longue avant que la flamme prenne naissance.

Il est logique d'en déduire que la première partie de la réaction (courbe en S dont seule la deuxième boucle est visible sur les enregistrements) correspond à la flamme normale qui ne peut plus prendre naissance (oxydation lente). A ce point de vue, le passage de la courbe LK est identique à celui de HL, ce qui est tout à fait normal puisque le point L de la courbe HK ne se distingue par aucune discontinuité. L'oxydation lente que représente cette première réaction conduit à des produits susceptibles de s'enflammer au bout d'un temps plus ou moins long. Il est donc permis de dire, et les lignes qui vont suivre le confirmeront, que ce deuxième

domaine d'inflammation est dû à une **réaction secondaire** qui, au point de vue physico-chimique n'a absolument rien à voir avec la réaction d'oxydation de l'acétal.

Ce n'est pas un cas particulier à ce corps, le même phénomène existe, en effet, pour les hydrocarbures paraffiniques. Nous l'avons montré en collaboration avec FRELING (10) (15), qui avait déjà mis en évidence l'existence du domaine en question dans les diagrammes d'inflammation des mélanges d'hexane et d'air (16).

Pour ces corps, beaucoup plus stables que l'acétal, la courbe en S est encore décelable, sur les enregistrements, à des températures élevées.

Étude de la flamme.

La valeur très élevée de la période d'induction nécessite, pour avoir un enregistrement clair, une faible vitesse de rotation du tambour enregistreur (Planche VI, 5, 6, 8 et 10), dans ces conditions la flamme se manifeste par une brusque contraction. Un enregistrement de faible durée, à grande vitesse de rotation, permet d'en analyser les détails (planche VII). La flamme prend brusquement naissance en produisant une élévation très rapide de pression qui fait entrer en vibration la membrane du manomètre. Celle-ci continue à vibrer, sauf pour des pressions d'admission très basses, pendant la durée de propagation de la flamme, c'est la seconde partie de la courbe, toujours ascendante mais plus lentement. L'extinction produit une contraction brusque, la masse gazeuse se refroidit rapidement, la durée totale du phénomène est inférieure, en général, à 2/10 seconde. Toutes ces flammes, sans exception, sont caractérisées par une diminution de pression, elles prennent naissance brusquement, sauf au voisinage de la limite L M où elles sont précédées par une légère contraction (planche VI, 5).

Étude de la formation de l'oxyde de carbone.

Les corps formés dans l'oxydation lente et susceptibles de s'enflammer doivent être capables de séjourner pendant une durée assez longue en contact avec l'oxygène à une température supérieure à 600° C, de plus leur combustion doit se faire avec contraction et le domaine d'inflammation avoir la forme d'une péninsule. *A priori*, un seul corps peut satisfaire à toutes ces propriétés : l'oxyde de carbone. Nous avons vu, dans le chapitre consacré à l'oxydation lente, que sa formation était très probable. En effet,

(9) La courbe $\tau = f(p)$ à l'allure de celle qui est donnée sur la figure 22 — p_1 correspond au passage de la limite LK pour une température donnée.

tous les schémas de décomposition et d'oxydation des alcools, des acides et particulièrement des aldéhydes, conduisent à l'oxyde de carbone et la formation de ces corps est certaine dans le cas qui nous intéresse. De plus, certaines analyses décrites dans la bibliographie ont démontré son existence dans les produits de l'oxydation lente (40).

En admettant que la flamme soit due uniquement à l'oxyde de carbone (il est plus probable qu'il subsiste d'autres corps dont la combustion est ainsi provoquée) et que sa combustion soit complète, nous pouvons avoir un ordre de grandeur de sa concentration. Le calcul montre qu'il est compris entre 1,5 et 2 %. La contraction ne dépend que de la pression d'admission, que ce

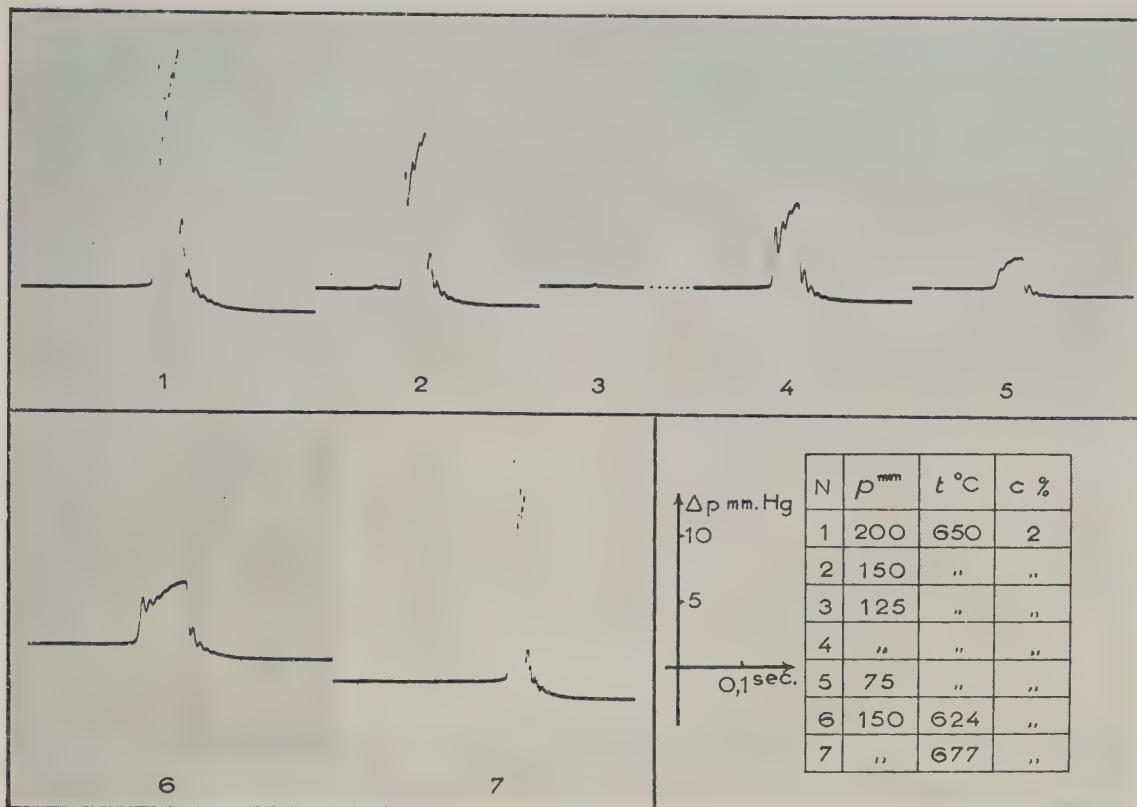


Planche VII.

L'hydrogène, dont les schémas, auxquels nous venons de faire allusion, prévoient aussi la formation, pourrait expliquer de la même façon la contraction pendant la combustion et la forme péninsulaire du domaine. Mais ce corps est plus oxydable que l'oxyde de carbone et, au-dessus de 600° , il est oxydé au fur et à mesure de sa formation. La péninsule de l'hydrogène est située entre 450 et $550^{\circ}C$ (mélange stoechiométrique sans azote : DIXON, SAGULIN, KOWALSKY et HINSHELWOOD (40)), tandis que celle de l'oxyde de carbone est située entre 580 et 650° (mélange à 10 % d'oxyde de carbone sans azote : SAGULIN (40)) et correspond à peu près aux limites du domaine que nous étudions.

soit une flamme ou une contraction lente, seuls les retards et la vitesse du phénomène varient (planche VII).

La planche VIII (1 et 2) montre des enregistrements obtenus avec un mélange d'oxyde de carbone et d'air à 0,7 % d'oxyde de carbone. Ils sont en tous points comparables aux précédents quant à l'allure générale du phénomène mais plus atténués quant à celle de la flamme (la concentration est très faible). De même nous avons ajouté une faible teneur en oxyde de carbone (0,75 %) à un mélange air-acétal à 2 %. Les résultats (planche VIII, 4 et 6 à 8) sont identiques à ceux que nous avons déjà décrits (planche VIII, 3 et 5) mais la contraction est

très légèrement accentuée, la partie supérieure de la limite LM du domaine d'inflammation décalée de quelques degrés vers les températures plus basses et les retards un peu plus longs. Ce dernier résultat peut paraître paradoxal, il semble en effet, que l'addition d'oxyde de car-

bone devrait faciliter l'inflammation. Il suffit pourtant d'étudier les enregistrements obtenus dans le cas des flammes à long retard pour voir que la concentration en oxyde de carbone nécessaire à la combustion est atteinte longtemps avant que la flamme prenne naissance. La valeur

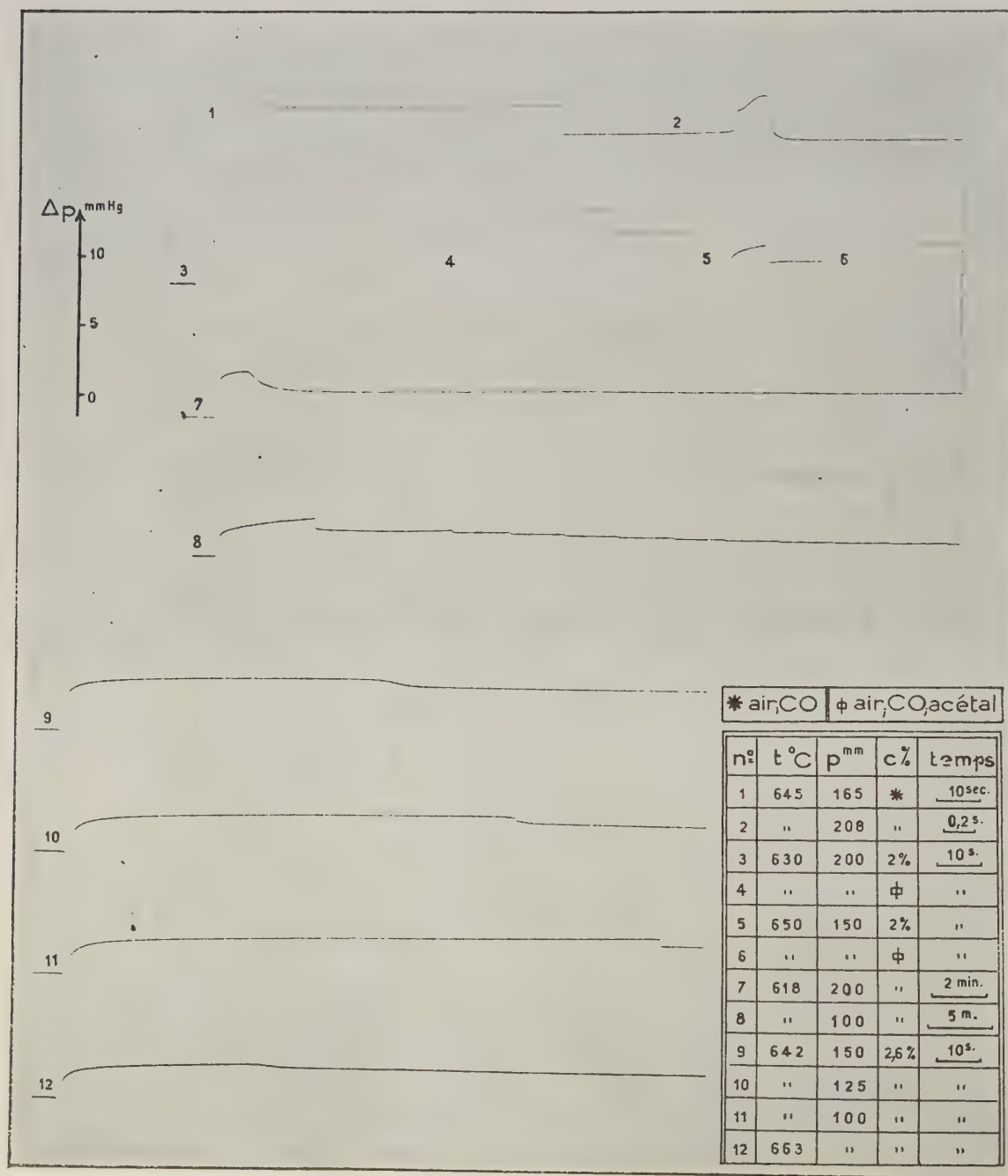


Planche VIII.

élevée de la période d'induction n'est explicable que par un empoisonnement de la paroi dû à l'oxyde de carbone. L'étude en a été faite par HADMAN, THOMPSON et HINSHELWOOD (17), il en sera question au sujet de la disparition du domaine quand la concentration croît.

Étude des périodes d'induction.

A l'intérieur du domaine nous avons étudié la variation des retards à pression constante quand la température varie (70, 100 et 150 mm) et à température constante en fonction de la pression (650 et 700°). Nous avons tracé les courbes $\log \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ d'une part et $\log \tau = f(\log p)$ d'autre part. Les points trouvés se placent grossièrement sur un ensemble de droites qui se coupent dans le premier cas (fig. 23) et présentent une discontinuité dans le second. Cette remarque n'aurait aucun intérêt si la discontinuité ne correspondait à l'apparition d'un phénomène particulier. Au point de vue cinétique, il est en effet impossible de déduire quoi que ce soit du coefficient angulaire de ces droites, l'hypothèse suivant laquelle l'oxydation lente conduirait, en un temps négligeable, à un mélange de composition invariable quand la température et la pression varient étant purement gratuite.

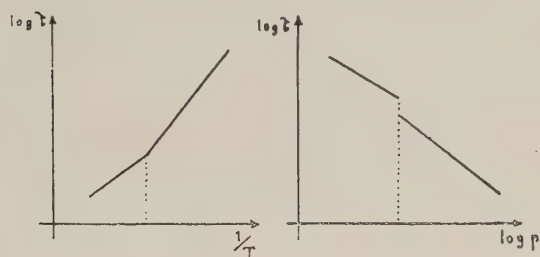


FIG. 23.

Le brusque changement de la loi des retards correspond à l'apparition d'une flamme dans le tube de sortie du pyromètre, un court instant avant que les gaz s'y enflamment. L'observation visuelle montre que dans le tube de sortie la flamme se propage dans le sens de l'éloignement du pyromètre et qu'elle est éteinte avant que la flamme y prenne naissance, comme pour les autres inflammations, celle-ci semble se propager vers la glace transparente qui ferme le récipient à combustion. Quelques secondes s'écoulent entre les deux phénomènes qui se rapprochent quand la pression décroît. Des enregistrements rapides ont permis de déceler ce phénomène secondaire, il se manifeste par une ou deux

petites bosses voisines (planche VII, 3) dont l'amplitude est très faible (1 à 2 mm sur les enregistrements). Dans certains cas nous le retrouvons juste avant la flamme (planche VII, 2), l'œil ne peut séparer les deux phénomènes dont l'écart est inférieur à 1/20 seconde, mais il est probable que ce soit alors cette première inflammation qui se communique à toute la masse. Peut-il en résulter des erreurs ?

La limite LK ne peut être affectée, il est en effet possible d'assimiler le tube de sortie à un pyromètre de très petit diamètre et nous avons vu que la décroissance de cette dimension augmente considérablement la température d'inflammation normale, une telle flamme ne peut donc prendre naissance en premier lieu dans le tube de sortie. Tandis que dans l'inflammation à long retard le diamètre a une influence faible sur les limites et les retards. La flamme prend naissance au point correspondant à la température la plus élevée et ce point est certainement situé dans le tube de sortie (toutes les précautions ont été prises pour avoir une température uniforme, mais cette uniformité n'est jamais parfaite). L'inflammation se communique donc à la totalité du gaz si les conditions de propagation sont réalisées, **mais elle est produite par une flamme à long retard**. La seule erreur qui puisse intervenir est donc une légère diminution du retard dans la portion supérieure du domaine. La discontinuité observée le long de LK serait encore plus marquée.

Contractions en cascades.

Pour les faibles valeurs de la pression et de la température (fig. 24), des enregistrements de très longue durée montrent que la flamme ou la contraction lente sont suivies par une série de contractions apparaissant à des intervalles de temps à peu près égaux (planche VI, 7 à 10) (planche VIII, 8). KOWALSKY et ses collaborateurs (43) (24) donnent, dans le cas de l'éthane, des exemples de courbes de pression en fonction du temps, correspondant à une région analogue et mettant en évidence une deuxième inflammation. Tous les enregistrements que nous avons étudiés dans le cas de ces cascades de contractions font toujours intervenir des contractions lentes mais jamais de flammes, que le premier phénomène soit une flamme ou une contraction lente. Des phénomènes semblables ont été aussi enregistrés par FRELING (45) dans le cas de l'hexane.

On peut émettre plusieurs hypothèses pour expliquer leur existence :

1) Celle-ci serait inhérente à la méthode, la contraction produite par la flamme ou l'oxydation lente de l'oxyde de carbone permettrait à une petite quantité des gaz frais situés dans les tubulures extérieures de pénétrer dans le pyro-

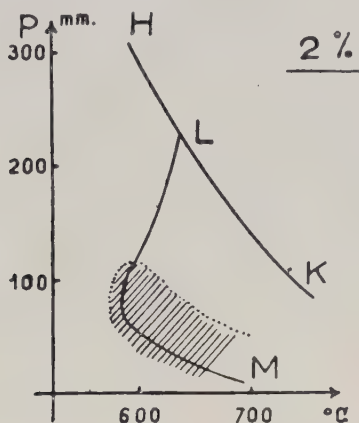


FIG. 24.

mètre et de donner lieu à une nouvelle réaction. Ceci résiste difficilement à la critique, les contractions observées dans les cascades sont trop grandes pour provenir d'une arrivée de gaz frais équivalente à la première contraction qui est très faible; de plus l'amplitude des cascades devrait décroître très rapidement, or elle reste à peu près constante. Les cascades devraient apparaître dans tout le domaine et non pas dans l'îlot indiqué sur la figure 24. Enfin une température légèrement croissante pendant la durée de l'enregistrement devrait les supprimer, l'expérience prouve le contraire.

2) La formation de l'oxyde de carbone persiste, avec une vitesse très faible, après la première oxydation (avec ou sans inflammation) pour donner toute une série d'oxydations successives qui se produisent lorsqu'une concentration suffisante est atteinte. L'allure de certains enregistrements semble confirmer cette seconde hypothèse, la pression continue à croître après une flamme ou une contraction lente (planche VI, 3, 8); elle croît de même entre les deux contractions successives d'une série de cascades mais ce n'est pas toujours très net.

Étude de la disparition du domaine quand la concentration croît.

Nous avons vu, dans l'étude de l'observation visuelle, que, pour des concentrations égales à 1 et 2 %, les deux domaines trouvés ont des sur-

faces à peu près identiques, tandis qu'à 2,7 % aucune flamme n'est visible à l'extérieur de la région d'inflammation normale. Les mélanges à 2,3, 2,4, 2,5, 2,7, 2,6, 2,5 % ont été successivement étudiés dans la portion supérieure de la courbe LM et la séparation avec les flammes normales.

Les flammes sont de moins en moins lumineuses, les retards croissent et la discontinuité qui détermine LK est de plus en plus marquée quand la concentration augmente jusqu'à la disparition du phénomène. La portion supérieure de la limite LM reste toujours la même à 2,3 et 2,4 % mais devient impossible à déterminer pour 2,5 %. En effet, à cette concentration, l'admission dans le récipient à combustion d'un mélange correspondant à un point extérieur au domaine des flammes à long retard est totalement inhibitrice et il est nécessaire de faire naître une flamme normale dans le pyromètre pour que l'observation de flammes à long retard soit à nouveau possible. Cet empoisonnement de la paroi ne peut être supprimé par pompage.

A 2,6 % des enregistrements (planche VIII, 9 à 12) nous montrent que le domaine se sépare de celui de l'inflammation normale (fig. 25). Les retards deviennent très longs et la luminosité extrêmement faible, l'observation visuelle est impossible.

A 2,7 %, seule l'oxydation lente de l'oxyde de carbone est encore décelable sur les enregistrements dans des intervalles de température et de pression de plus en plus restreints.

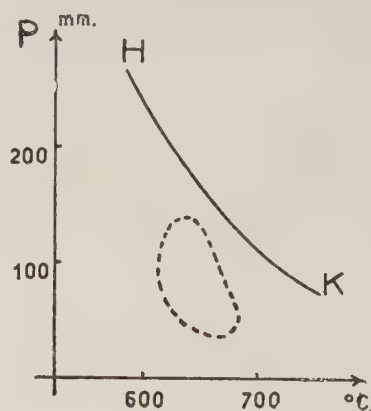


FIG. 25.

Toutes ces constatations sont parfaitement explicables par la formation d'oxyde de carbone dans la première phase de la réaction.

a) **L'effet inhibiteur** de l'admission dans le pyromètre d'un mélange qui n'est pas suscep-

tible de donner une inflammation à long retard est due à l'empoisonnement de la paroi par l'oxyde de carbone. Ce phénomène, auquel nous avons déjà attribué la longue période d'induction de ces flammes, a été décrit par HADMAN, THOMPSON et HINSHELWOOD (17) : « Metastability phenomena ». La paroi est empoisonnée par un film d'oxyde de carbone qu'un pompage n'est pas susceptible de supprimer. Si une flamme prend naissance, les couches extrêmes de la paroi sont portées à une température élevée et l'effet est annulé, sinon, dans l'expérience suivante, la formation d'oxyde de carbone produira une inhibition qui s'ajoutera à la première.

L'expérience prouve effectivement que, quelle que soit la concentration, pour une pression et une température données, le retard est plus grand si le mélange ne s'est pas enflammé à l'expérience précédente (cf. tableau II).

Si la concentration est voisine de celle qui correspond à la disparition du phénomène, la période d'induction peut atteindre des valeurs rendant toute mesure impossible.

b) **La disparition du domaine.** La quantité d'oxyde de carbone formé croît en même temps que la concentration du mélange mais, d'autre part, la quantité d'oxygène, libre après la première phase de la réaction, diminue d'autant plus vite qu'il se forme une plus grande quantité d'oxyde de carbone. Pour une valeur de la concentration légèrement supérieure à celle du mélange stoechiométrique (2,4 % d'acétal dans les mélanges acétal-air) l'inflammation de l'oxyde de carbone ne pourra plus avoir lieu. Seule l'oxydation lente d'une fraction de ce corps subsistera encore si la concentration s'élève, pour disparaître à son tour. Elle n'est plus décelable à 4,5 %.

Le domaine d'inflammation à long retard est donc dû à une réaction secondaire : l'inflammation de l'oxyde de carbone qui a lieu tant qu'il reste une quantité d'oxygène suffisante pour assurer sa combustion.

Discussion des mesures.

Mesure de la pression.

Définition de la température.

Les mesures de pression et de température sont faites exactement de la même façon que dans l'étude visuelle, mais la température doit remplir une condition supplémentaire : être constante pendant la durée de l'enregistrement. Les lampes fer-hydrogène ne font qu'amoindrir

les inégalités du secteur, de faibles variations seront donc inévitables dans le cas d'enregistrements de longue durée. Elles ont toujours été inférieures à 1°C par heure.

Le robinet R_2 de la figure 9, étant tourné à la main, la durée d'admission varie entre 3/10 et 5/10 seconde, deux erreurs en résultent :

1) Sur la pression d'admission. Deux enregistrements correspondant l'un, à une admission de 3/10, l'autre de 5/10 sec. ne seront pas exactement superposables. L'expérience prouve que les différences sont faibles.

2) **Sur la valeur de la période d'induction** obtenue à partir de la longueur comprise entre le point correspondant à l'ouverture du robinet d'admission et le phénomène étudié. Cette mesure est beaucoup plus précise que la mesure directe au moyen d'un chronomètre. On peut estimer l'erreur commise à 1/5 seconde.

Évolution de la température dans le tube de sortie du pyromètre.

Le diamètre de ce tube est égal à 6 mm ; il relie le pyromètre au dispositif de pompage. De *a* vers *b* (figure 26) la température décroît de la valeur choisie pour l'expérience à l'ambiante. On peut donc comparer cette tubulure à une

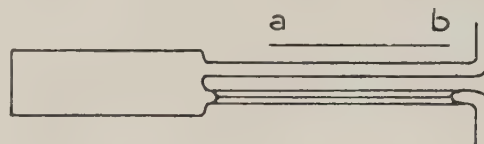


FIG. 26.

infinité de pyromètres, de très petit diamètre, dans lesquels la pression est égale à celle de l'expérience et la température inférieure. Nous avons vu que, lorsque le diamètre diminue, tous les domaines d'inflammation étudiés sont rejetés vers les pressions élevées, cette cause d'erreur n'interviendra donc pas. Nous en avons déjà fait l'étude à propos de l'inflammation à long retard.

Mesure des vitesses des réactions.

Au contraire de corps tels que les hydrocarbures paraffiniques, les périodes d'induction des réactions d'oxydation de l'acétal sont, en général, très faibles. La fin de l'échauffement, dont le tableau ci-dessous donne la vitesse dans le cas d'une admission d'air sec à 600 mm et 200°C, se superpose au début de la réaction dont il est impossible de connaître exactement l'allure.

Temps. . . .	Sec.	2,5	5	15	25
Vitesse. . . .	mm./sec.	0,1	0,04	0,02	0,01

Dans ces conditions, le calcul de la fonction φ (formule (4)) tel que nous l'avons décrit au début de ce mémoire est impossible. Il doit, en effet, se faire avant que les conditions initiales soient modifiées. Rien ne dit d'ailleurs que cette formule serait applicable car l'étude de l'oxydation lente nous a montré qu'à ce point de vue l'acétal paraissait suivre des lois analogues à celles des aldéhydes. Un empoisonnement artificiel de la paroi (K Cl par exemple) ou un inhibiteur d'oxydation permettrait peut-être d'augmenter la valeur de la période d'induction et d'atteindre ce but à condition que le mécanisme de la réaction ne soit pas modifié.

Conclusion.

La détermination des températures d'inflammation a été faite par la méthode statique dans un pyromètre en silice, à des pressions inférieures à l'atmosphère. Nous avons déterminé la totalité des diagrammes (températures, pressions) pour différentes concentrations et étudié l'influence du gaz inerte et du diamètre du récipient à combustion. Quatre types de phénomènes lumineux ont été observés. A basse température, des flammes froides et des luminescences. A haute température, des flammes normales et, pour certaines concentrations, des flammes à long retard.

La rapidité des réactions et la faible valeur des variations de pression nous ont conduit à choisir un manographe différentiel de faible inertie pour adapter cet appareillage à l'étude cinétique de l'oxydation de l'acétal.

Flammes froides.

Sous la pression atmosphérique, elles sont visibles entre 220 et 450°C. Leur domaine est limité par une courbe présentant deux minima et un **point de rebroussement** dont les coordonnées (surtout la pression) croissent quand la concentration décroît. Il est possible que les deux boucles ainsi déterminées correspondent à deux réactions différentes. Ce domaine est bordé par une étroite bande de luminescences,

il est impossible de les différencier de la flamme froide sauf dans le cas de mélanges où la pression partielle d'azote est réduite à une faible valeur. La limite inférieure est une droite pratiquement insensible à la nature et à la pression partielle du gaz inerte ainsi qu'aux variations du diamètre du pyromètre et de la concentration en combustible.

L'étude cinétique confirme qu'à partir de la température déterminant le premier minimum, **le coefficient de température de la réaction devient négatif**. L'enregistrement caractéristique de la flamme froide a la forme d'une courbe en cloche dissymétrique qui ne correspond à aucune variation du nombre des molécules. Il n'en est plus de même lorsque la pression partielle d'azote est réduite au 1/10 de la valeur qu'elle a dans l'air. Au moment de l'inflammation la montée en pression est beaucoup plus rapide et la température atteinte plus élevée. Il y a alors augmentation de pression et le passage de la limite est décelable avec certitude.

Les périodes d'induction sont presque toujours inférieures à une seconde sauf pour les faibles valeurs de la température, ce fait est probablement dû à la facilité avec laquelle l'acétal peut s'oxyder. Au voisinage de la limite inférieure du domaine le retard τ , la température absolue T et la somme p des pressions partielles d'acétal et d'oxygène sont reliées par l'équation :

$$\tau p^{1,4} e^{-\frac{30.000}{RT}} = Cte$$

pour les mélanges air-acétal à 2 %,

$$\tau p^{1,2} e^{-\frac{22.000}{RT}} = Cte$$

pour les mélanges air-acétal à 2,7 % et les mélanges équivalents contenant une pression partielle d'azote plus faible. Le calcul du coefficient de température à partir de ces données ne conduit qu'à un ordre de grandeur.

Oxydation lente.

Entre les domaines d'inflammation froide et d'inflammation normale, s'étale une **zone de luminescences**. Elles commencent à apparaître pour des températures voisines de celle du point de rebroussement de la courbe précédente. Comme les flammes froides, elles sont bleues et leur intensité lumineuse est très faible, elles cessent d'être visibles dès que l'émission thermique du four est appréciable.

L'enregistrement de la pression en fonction

du temps conduit à une courbe en S qui est pratiquement confondue avec la tangente au point d'inflexion. La vitesse $\frac{dp}{dt}$ est donc sensiblement constante pendant la plus grande partie de la réaction, comme dans le cas de l'oxydation lente des carbures éthyléniques et des aldéhydes.

A basse température et à basse pression, lorsque la période d'induction est importante, on peut déceler sur les enregistrements une première réaction dont la vitesse, toujours très faible est, elle aussi, à peu près constante. Il est donc probable que **l'oxydation se fasse en deux stades**. Lorsque la température croît, la durée du premier phénomène décroît et il finit par se confondre avec l'admission. Le premier stade correspondrait à l'oxydation de l'acétal avec formation d'aldéhyde éthylique et peut-être d'alcools et d'acides qui s'oxyderaient à leur tour pour donner le second stade de la réaction.

Inflammation normale.

Lorsque la vitesse de la réaction précédente atteint une valeur critique, le mélange s'enflamme. Pour des pressions voisines de l'atmosphère, cette inflammation a lieu entre 480 et 560° C, elle est d'autant plus facile que la concentration est plus élevée et le diamètre du récipient plus grand. A température constante, lorsque le diamètre varie, les pressions d'inflammation suivent grossièrement la loi

$$pd^{2/3} = Cte$$

Ces flammes sont bleues lorsque la concentration est inférieure à celle du mélange stoechiométrique, vertes ou jaunes pour les mélanges riches en combustible.

L'étude de l'influence du gaz inerte permet de dire que la réaction, ou tout au moins son début, **obéit aux lois des réactions en chaînes** avec rupture sur les parois.

Les enregistrements montrent qu'au moment où la flamme prend naissance le mélange a déjà subi une évolution importante conduisant probablement à la **formation d'oxyde de carbone**. Pour les valeurs de la concentration légèrement supérieures à celle du mélange stoechiométrique, il semble qu'une partie de ce produit puisse s'oxyder après passage de la flamme si les conditions de température et de pression sont satisfaites.

Le coefficient de température A de la limite,

la période d'induction τ , la pression totale p et la température absolue T sont reliés par les équations

$$\tau p^n e^{-\frac{E}{RT}} = Cte$$

$$A = \frac{E \log e}{nR}$$

où

$$n = 3$$

$$E = 45.000.$$

Flammes à long retard.

Leur allure est analogue à celle des flammes normales mais elles sont moins lumineuses, toujours bleues et caractérisées par des valeurs élevées de la période d'induction pouvant même dépasser 1 heure. Le domaine correspondant est situé au-dessous de celui des flammes normales entre 600 et 700° environ, sa limite est **insensible** aux variations de la concentration et du diamètre du pyromètre. Il a la **forme d'une péninsule** dont la disposition est analogue à celle qui a été déterminée dans l'étude de l'inflammation des mélanges d'oxyde de carbone et d'air.

L'étude des enregistrements obtenus montre que, contrairement à ce qui se passe pour les flammes normales, il n'y a pas continuité entre la réaction d'oxydation lente et la flamme à long retard. Celle-ci, toujours caractérisée par une contraction, **est due à une réaction secondaire** : l'inflammation de l'oxyde de carbone formé, pendant l'oxydation lente, probablement par la décomposition ou l'oxydation des aldéhydes. Celui-ci s'enflamme au bout d'un temps plus ou moins long pendant lequel la vitesse de la réaction est pratiquement nulle, seul un empoisonnement de la paroi par l'oxyde de carbone permet d'expliquer la valeur élevée du délai qui s'écoule entre la formation de ce corps et son inflammation.

Pour une valeur de la concentration légèrement supérieure à celle du mélange stoechiométrique, ce domaine d'inflammation disparaît. La quantité d'oxygène qui subsiste après l'oxydation lente n'est plus suffisante pour assurer la combustion de l'oxyde de carbone.

* * *

Comme de nombreux autres combustibles et les hydrocarbures en particulier, dont l'étude la plus récente a été faite par FRELING sur l'hexane, l'acétal présente un domaine d'inflammation froide, un domaine d'inflammation normale et

une zone de flammes de l'oxyde de carbone. Cette comparaison ne saurait aller plus loin car, sur de nombreux points, les lois cinétiques, auxquelles obéit ce corps, paraissent différentes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ADKINS et NISSEN. *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2750.
- (2) AIVAZOV et NEUMANN. *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **4**, 578 (1936).
- (3) AIVAZOV et NEUMANN. *J. Phys. Chem. (Russ.)*, **8**, 543 (1936).
- (4) AIVAZOV et NEUMANN. *J. Physic. Chem.*, **B 33**, 349 (1936).
- (5) BARON (J.). *Thèse*, Nancy (1938).
- (6) BLACET et LEIGHTON. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, **3**, 266 (1931).
- (7) BLACET et LEIGHTON. *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, **5**, 272 (1933).
- (8) BLAT, GERBER et NEUMANN. *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **10**, 273 (1939).
- (9) BONE, NEWITT et TOWNEND. *Gaseous Combustion at High Pressures*, London (1929).
- (10) DOX. *Org. Synth.*, **3**, 1 (1923).
- (11) DUGLEUX (P.). *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, **4**, 447 (1949).
- (12) DUGLEUX et FRELING. *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, **4**, 459 (1949).
- (13) DUGLEUX et LAFFITE. *C. R.*, **221**, 661 (1945).
- (14) DUGLEUX et LAFFITE. *C. R.*, **223**, 997 (1946).
- (15) FOUQUE et CABANAC. *Bull. Soc. Chim.* (4), **39**, 1185.
- (16) FRELING (E.). *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, **4**, 454 (1949).
- (17) FRELING et DUGLEUX. *C. R.*, **226**, 1985 (1948).
- (18) FRELING et LAFFITE. *C. R.*, **208**, 1905 (1939); *Trans. Farad. Soc.*, **42**, 328 (1946).
- (19) HADMAN, THOMPSON et HINSHELWOOD. *Proc. Roy. Soc.*, **A 138**, 297 (1932).
- (20) HINSHELWOOD (C. N.). *The Kinetics of Chemical changes in gaseous systems*, Oxford (1933); *The Kinetics of Chemical changes*, Oxford (1942-1945).
- (21) HINSHELWOOD et FORT. *Proc. Roy. Soc.*, **129**, 284 (1930).
- (22) HINSHELWOOD et THOMPSON. *Proc. Roy. Soc.*, **125**, 277 (1929).
- (23) JOST (W.). *Explosions- u. Verbrennungsvorgänge in Gasen*, J. Springer (1939); (translated by H. O. Croft) *Explosions and Combustion Processes in Gases*, New-York (1946).
- (24) KASSEL (L. S.). *The Kinetics of homogeneous gas reactions*, New-York (1932).
- (25) KISTIAKOWSKY et LENHER. *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3785 (1930).
- (26) KISTIAKOWSKY et SPENCE. *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4837 (1930).
- (27) KOWALSKY, TSCHIRKOV et SADOWNIKOV. *Phys. z. d. Sowjetunion*, **1**, 451 (1932).
- (28) KOWALSKY et SADOWNIKOV. *Phys. z. d. Sowjet Union*, **1**, 567 (1932).
- (29) LEWIS et VON ELBE. *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, London (1938).
- (30) LENHER. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3737, 3752 (1931).
- (31) MASON et WHEELER. *J. Chem. Soc.*, **121**, 2079 (1922), **125**, 1809 (1924).
- (32) MALLARD et LE CHATELIER. *Ann. des Mines*, **4**, 274 (1883).
- (33) MALLARD et LE CHATELIER. *Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs*, Paris (1883).
- (34) MELVILLE et FARKAS. *Experimental methods in gas reactions*, London (1939).
- (35) NEUMANN et ANDREV. *J. Applied. Chem. (Russ.)*, **8**, 1100 (1935).
- (36) NEWITT et THORNES. *J. Chem. Soc.*, (1937) 1656.
- (37) PRETTRE (M.). *L'inflammation et la combustion explosive en milieu gazeux* (2 vol.), Paris (1933).
- (38) PRETTRE (M.). *Réactions en chaînes* (3 vol.), Paris (1936).
- (39) PRETTRE (M.). *Thèse*, Paris (1931).
- (40) PRETTRE (M.). *Ann. Off. Nat. Comb. liq.*, **4**, 669 (1936).
- (41) REICHERT, BAILEY, NIEUWLAND. *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 1552.
- (42) RENAULT (L.). *Zentralblatt*, 1942 I, 2395, 2584; 1942 II, 831, 1740.
- (43) B. F., 868.182, 870.943, 870.944 (1941-42).
- (44) SADOWNIKOV. *Phys. z. d. Sowjetunion*, **4**, 743 (1933).
- (45) SAGULIN, KOWALSKY, KOPP et SEMENOFF. *Z. phys. Chem.*, **6 B**, 307 (1930).
- (46) SEMENOFF (N. N.). *Chemical kinetics and Chain reactions*, Oxford (1935).
- (47) SEMENOFF (N. N.). *Id.*, p. 60.
- (48) SEMENOFF (N. N.). *Id.*, p. 86.
- (49) SEMENOFF (N. N.). *Id.*, p. 323.
- (50) STORCH (H. H.). *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 685 (1935).
- (51) N. B. Certains résultats obtenus par E. FRELING n'ont pas encore été publiés.
- (52) Étude de l'inflammation et de la combustion de l'hexane et des hydrocarbures paraffiniques (Thèse à paraître).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mise au point d'un nouvel appareil d'analyse des gaz.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 juin 1949.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

Nouvel appareil pour l'analyse des gaz

par E. FRELING et P. DUGLEUX.

L'appareil décrit dans cet article, joint à une méthode de fractionnement physique préalable, est plus particulièrement destiné à l'analyse des mélanges gazeux en cours de combustion. Il permet :

d'une part, le dosage de la vapeur d'eau, du gaz carbonique, de l'oxygène, à froid et en utilisant uniquement des réactifs solides stables et sans tension de vapeur : perchlorate de magnésium, ascarite, hopcalite en présence de mercure ;

d'autre part, d'effectuer des combustions soit sur l'oxyde de cuivre, soit sur un fil de platine.

In this paper is described an apparatus for analyzing gaseous mixtures in combustion. It allows :

1) *To determine the amount of water vapour, carbon dioxide and oxygen at room temperature in using only stable solid reagents without vapour pressure : magnesium perchlorate, ascarite, hopcalite with mercury.*

2) *To carry out combustion processes both on copper oxide and on platinum wire.*

Comme il est impossible de doser avec précision, par voie physique ou chimique, un mélange gazeux complexe, il est nécessaire d'essayer de compléter ces deux méthodes. En premier lieu, à partir du mélange initial, obtenir un certain nombre de mélanges plus simples par des moyens physiques tels que la distillation fractionnée (1) ou la désorption sélective (2) et ensuite procéder à l'analyse chimique de ces mélanges avec un appareil aussi précis que possible. Cet appareil doit aussi permettre une combustion du mélange initial afin de déterminer le carbone total et l'hydrogène total contenus dans le mélange ; cette détermination rend obligatoire le dosage de la vapeur d'eau.

Les appareils classiques (Appareil d'ORSAT et toutes les modifications qui en dérivent (3), appareil de BONE et WHEELER (4)) ne permettent pas, après la combustion sur platine ou sur un autre catalyseur de mesurer séparément la variation de volume pendant la combustion et la pression partielle de vapeur d'eau formée. En effet les gaz sont préalablement humides (Orsat) ou

la tension de vapeur d'eau est fixée à une valeur constante pendant toute la durée des mesures par un liquide de référence (Bone et Wheeler). En plus de cet inconvénient les réactifs liquides ont le défaut de dissoudre ou de rejeter des gaz autres que celui qui doit être absorbé et dans une proportion variable avec l'âge des réactifs. Ce défaut est d'autant plus important que la quantité du réactif est plus grande, c'est pourquoi l'appareil de BONE et WHEELER n'utilise que de petites quantités de réactifs concentrés et renouvelés à chaque expérience.

Principe et description de l'appareil.

Les gaz sont véhiculés sur du mercure préalablement distillé. Sur le trajet des gaz à analyser, il n'y a aucun raccord en caoutchouc et le nombre des robinets est réduit au minimum, de nombreuses vapeurs organiques étant absorbées par la graisse (graisse sans tension de vapeur).

Mesureur.

Le mesureur est du type « à volume constant ». 3 volumes sont prévus : 50, 125, 250 cm³. Dans le cas de mélanges humides, saturés à la température ordinaire, deux solutions sont possibles pour maintenir l'eau à l'état de vapeur : élever la température du mesureur et des tubes de jonction ou opérer à pression suffisamment basse. Nous avons estimé la seconde plus avantageuse. L'échantillon normal représente 50 cm³ de gaz sous une pression de 500 à 600 mm, pression qui peut être réduite à 100, 120 mm en opérant dans le volume maximum. Elle est lue, au moyen d'un cathétomètre, dans le tube de niveau N à partir de 3 repères, (1) (2) (3), gravés sur des tubes de même diamètre que N (10 mm environ).

La partie supérieure est constituée par un semi-capillaire de 3 mm sur lequel sont soudés les départs des tubes de jonction (capillaire 2 mm) portant deux traits gravés *a*, *b*, définissant l'origine du volume jaugé. R₅ et R₆ permettent la mise en communication des parties gauche et droite de l'appareil, le mesureur étant isolé. Un thermomètre à 0,1° C donne la température de la jaquette d'eau. Par R₁₀, le ballon B₁ peut-être mis en communication soit avec le vide, soit avec un réservoir d'air comprimé à 500 gr. Il alimente le mesureur en mercure à travers un piège à bulles P et R₁₁. Les clés des robinets tels que R₁₁ sont maintenues au moyen d'une goupille et d'une bague en caoutchouc.

Absorption de la vapeur d'eau.

La vapeur d'eau est absorbée par du perchlorate de magnésium anhydre préparé suivant la technique de G. F. SMITH (5). Il est inutile d'ajouter du perchlorate de baryum qui est beaucoup moins hygroscopique et qui ne sert pratiquement que de support. En effet, si le perchlorate de magnésium hydraté, (ClO₄)₂ Mg, 6 H₂O, devient déliquescents, cet état ne doit jamais être atteint dans l'absorbeur A₁.

Le produit est retenu à la partie supérieure par une plaque de verre fritté *f* (Pyrex n° 2), qui évite l'entraînement de particules mais permet le passage du mercure, et à la partie inférieure par une toile de nickel à mailles fines. Un rodage normalisé (N° 3) permet le démontage ; il doit être picé.

Le volume occupé par le réactif est égal à 50 cm³ ; à la partie inférieure de l'absorbeur un volume libre de 250 cm³ permet d'admettre les gaz sans les comprimer.

Absorption du gaz carbonique.

L'ascarite (6) permet d'absorber le gaz carbonique d'un mélange de gaz secs ; c'est un granulé composé d'amiante et de soude. L'absorbeur est identique au précédent sauf pour le volume libre inférieur qui est réduit à 50 cm³. Les gaz étant secs, il n'y a plus d'inconvénient à élever leur pression.

Absorption de l'oxygène.

En étudiant les différentes façons de brûler l'oxyde de carbone, nous avons été amenés à utiliser l'hopcalite (7) et nous avons constaté qu'en présence de mercure il y a fixation non seulement de l'oxyde de carbone mais aussi de l'oxygène. Nous avons utilisé cette propriété pour mettre au point une nouvelle technique de dosage de l'oxygène à la température ordinaire. Le mercure mouillant l'hopcalite, une fine pellicule adhère sur les grains qui deviennent brillants après un séjour dans le mercure. Il est possible que l'hopcalite catalyse l'oxydation du mercure qui se ternit rapidement. Une couche d'oxyde recouvre sa surface dans le ballon B₂ ; c'est pourquoi le dernier absorbeur doit avoir une réserve de mercure séparée de celle des deux autres.

L'hopcalite absorbe ou catalyse l'oxydation de nombreux gaz, il est donc nécessaire de faire ce dosage en dernier lorsqu'il ne reste plus que de l'oxygène mélangé à des gaz inertes.

En bout de canalisation se trouvent :

un réservoir de mercure *t* permettant de chasser les gaz de la canalisation vers le mesureur, un robinet R₁ aboutissant d'une part au ballon G contenant l'échantillon à analyser et à une prise de vide (pompe à palettes : 1/10 mm au moins), d'air et d'oxygène purs et secs, d'autre part à une ampoule de mercure *h* destinée au remplissage de *t* et à la purge de la petite portion de canalisation comprise entre R₁ et la soudure en T.

*Combustions.**Première combustion sur l'oxyde de cuivre.*

Dans le cas de mélanges contenant de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et des hydrocarbures paraffiniques (premiers termes), l'oxyde de cuivre oxyde sélectivement l'oxyde de carbone et l'hydrogène.

Nous avons utilisé de l'oxyde de cuivre, formé sur toile de cuivre, par plusieurs oxydations et réductions successives à 300° environ, par l'air et l'hydrogène.

Le tube contenant l'oxyde est entouré d'une

feuille de nickel et placé dans un four électrique F. La température est mesurée par un couple dont la soudure est placée au centre de l'oxyde et est égale à 270°C .

Deux plaques de verre fritté I_1 et I_2 évitent l'entraînement de mercure dans le four. Au-dessous de R_7 une petite dérivation permet d'éliminer les gouttelettes qui s'accumuleraient dans la partie basse de la canalisation en U.

Deuxième combustion catalytique sur platine.

Elle se fait sur une hélice verticale, en fil de platine de 5/10 mm de diamètre, placée dans l'ampoule à combustion E.

Pompes de Töppler.

Deux pompes de Töppler T_1 et T_2 de volumes respectivement égaux à 500 et 300 cm^3 permettent de pomper les gaz d'une partie de l'appareil pour les refouler dans une autre.

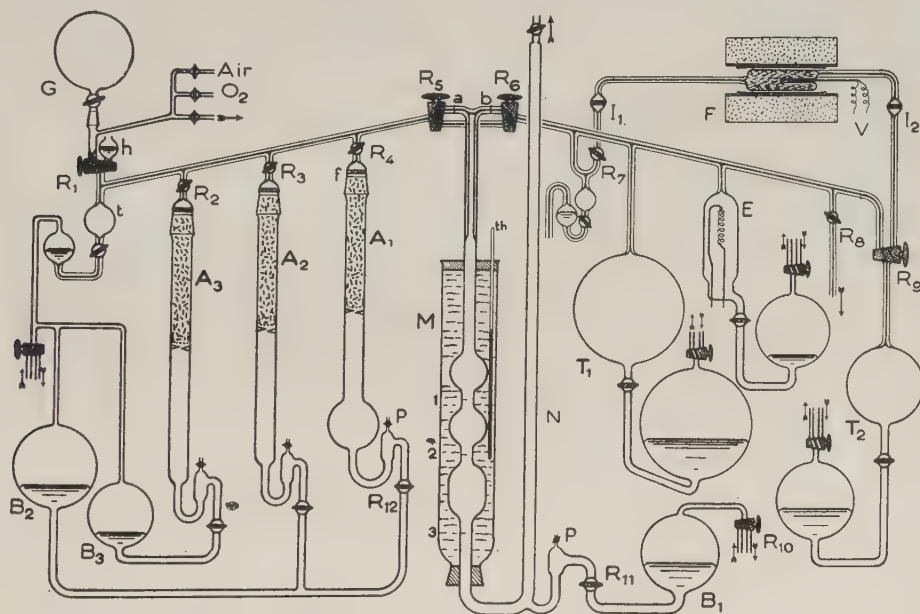
Toutes les canalisations soudées en T sur les rampes doivent partir vers le bas pour éviter la formation de bulles.

Les réservoirs à mercure doivent être à une cote inférieure à celle de la partie de l'appareil qu'ils alimentent.

contenu dans le ballon G. Le vide est fait dans le tube N.

Après avoir fait le vide dans la canalisation reliant G à R_1 , le robinet de G est ouvert ainsi que R_1 et R_2 , le ballon B_1 étant en communication avec la pompe. Une quantité de gaz équivalente à 50 cm^3 sous 500 mm environ est introduite dans le mesureur, la canalisation R_1 , R_5 est purgée au moyen de t et h et les ménisques amenés en coïncidence avec les repères a et b . La pression est mesurée après avoir amené le niveau de mercure en (1) (2) ou (3), suivant la pression à laquelle le mélange doit être maintenu pour qu'il n'y ait pas de condensations. La température est notée.

R_5 est ouvert et la canalisation est vidée jusqu'à l'embranchement de A_1 au moyen de t . B_2 est mis en dépression, R_4 et R_{12} ouverts, le gaz passe dans l'absorbeur et le mesureur est rempli de mercure ainsi que R_5R_4 (ne pas dépasser R_4). B_2 étant sous pression, le niveau du mercure dans l'absorbeur est amené à la partie inférieure du réactif. Au bout de quelques minutes ce niveau est abaissé et une partie du gaz envoyée dans le mesureur, puis ramenée dans l'absorbeur. Ceci, dans le but d'homogénéiser, avec le reste, les gaz situés entre f et R_4 qui ne participent pas à la



Mode opératoire.

Nous supposons l'appareil à l'état de repos, c'est-à-dire rempli de mercure : mesureur, absorbeur et tubes de jonction. L'échantillon est

réaction. Pour une durée totale de contact égale à 15 minutes cette opération est répétée 3 fois. Après ce délai, B_1 étant en dépression et R_4 ouvert, le niveau du mercure est amené en (3) dans le mesureur et au contact de la face inférieure

de f dans l'absorbeur. R_{12} est fermé. Le reste du gaz compris entre f et R_5 est pompé dans T_1 par la canalisation inférieure R_5 , R_6 et ensuite le niveau du mercure abaissé de façon à découvrir le réactif pour le désorber. Après avoir ramené le mercure au contact de f , les gaz contenus dans T_1 sont chassés dans le mesureur par R_6 et le réactif est désorbé une nouvelle fois, toujours au moyen de T_1 par le même processus. Le mercure de l'absorbeur est amené en dernier lieu jusqu'à R_4 que l'on ferme, la rampe est ensuite remplie de mercure au moyen de t pour chasser les dernières traces de gaz au delà de R_3 . La petite quantité de gaz contenu dans T_1 est chassée vers M et les niveaux de mercure amenés en a et b . Une nouvelle lecture de la pression donne par différence la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans le mélange initial. La correction de température est faite s'il y a lieu.

Le dosage du gaz carbonique se fait exactement de la même façon.

Si cela est nécessaire une quantité connue d'oxygène est ajoutée et le mélange est ensuite envoyé dans E , où il reste pendant 10 minutes en contact avec la spirale de platine portée au rouge. Il est inutile de faire circuler les gaz, en effet, si les canalisations de jonction sont remplies de mercure, il n'y a pas d'espace nuisible et les mouvements de convection suffisent à brasser le mélange.

Après avoir fait passer les gaz dans le mesureur en veillant à ne pas avoir de condensations, une nouvelle mesure donne la variation de pression pendant la combustion. Les pressions partielles de la vapeur d'eau et du gaz carbonique formés sont mesurées comme nous venons de le décrire. Ces mesures permettent donc de déterminer 3 inconnues.

Une technique identique à celle qui a été suivie pour A_1 et A_2 permet de doser l'oxygène restant au moyen du troisième absorbeur A_3 .

Dans le cas de mélanges contenant des hydrocarbures saturés (premiers termes) de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, le mélange est mis en contact avec l'oxyde de cuivre à 270° C avant la combustion sur le platine. Pour cela, le mercure est chassé de la canalisation allant de R_6 à l'embranchement précédent R_7 , qui est alors ouvert. Après passage les gaz sont recueillis dans T_2 par R_9 . Pendant 15 min. une dizaine d'oscillations sont faites entre T_2 et T_1 , T_1 et T_2 . A la fin du dernier passage, T_2 étant rempli de gaz, R_9 est fermé. Ce qui reste dans le four est pompé au moyen de T_1 et refoulé dans T_2 . Le mercure est abaissé dans le mesureur mis en communication avec le four par R_6 , R_7 pour mesurer la pres-

sion résiduelle ; elle doit toujours être du même ordre de grandeur : quelques dixièmes de mm. R_7 est fermé et le mélange passe de T_2 dans M pour la mesure de sa pression. La diminution de pression correspond à la pression partielle d'oxygène qui a pris part à la combustion, si ce gaz est présent dans le mélange.

Le dosage de la vapeur d'eau et du gaz carbonique formés permettent de calculer la teneur en hydrogène et en oxyde de carbone.

Après chaque lecture de pression, il est nécessaire de noter la température de la jaquette d'eau du mesureur afin de pouvoir faire la correction.

Résultats. Précision.

L'étude de l'appareil a été faite en analysant des mélanges de compositions connues et comprenant :



Essai de combustion sélective du CO sur l'hopcalite.

Cet essai a été fait en suivant une technique analogue à celle qui a été décrite pour CuO , mais le tube contenait de l'hopcalite à la température ambiante. Ce procédé aurait été avantageux pour le dosage isolé de l'oxyde de carbone. En effet, le CO est oxydé catalytiquement en présence d'oxygène et le CO_2 formé est absorbé ; le dosage se fait en une seule mesure et le four est inutile. Mais l'expérience a montré que, pour la précision désirée, la réaction n'est pas sélective. En présence d'hydrogène une partie de ce gaz est oxydée, une autre adsorbée.

Combustion sélective sur l'oxyde de cuivre.

La température de l'oxyde doit être de 270° C (à 5° près) pour que la combustion soit totale. Pour des températures inférieures, seul l'oxyde de carbone brûle en totalité. Ceci est en accord avec les mesures de I. W. FAY (8). La température dépend de la nature physique de l'oxyde de cuivre employé ; dans le but cherché l'activité du catalyseur ne doit pas être trop grande : la forme la meilleure est l'oxyde formé sur des fils (GOODERHAM (4)).

En ce qui concerne les premiers termes des hydrocarbures paraffiniques, les données bibliographiques ne permettent pas de dire exactement à partir de quel terme l'oxydation commence à ne plus être négligeable. Nous n'avons pas fait d'essai, il est en effet tout à fait impro-

nable que l'éthane soit oxydé à des pressions suffisamment basses.

*Avantages et inconvénients
des réactifs solides.*

L'avantage le plus important est qu'ils permettent un dosage pratique de la vapeur d'eau ; le perchlorate de magnésium nous a donné de bons résultats. Nous avons choisi ce corps parce qu'il est beaucoup plus actif que le chlorure de calcium, tant du point de vue tension résiduelle que du point de vue rapidité sans présenter les inconvénients de l'anhydride phosphorique (formation de pellicules qui réduisent considérablement l'activité du produit). Étant neutre, il laisse inaltérées des molécules organiques relativement fragiles comme les adhélides et les acétals. De plus, l'eau n'est pas fixée sur la surface du produit mais dans la masse.

Pour le CO_2 , l'ascarite présente des avantages analogues ; comme les deux autres, il n'a pas de tension de vapeur, l'entraînement de réactif dans les tubes de jonction est impossible et l'évolution dans le temps est négligeable. À côté de ces avantages, un réactif solide quel qu'il soit, présente un inconvénient comparable à la dissolution d'autres gaz que celui qui doit être absorbé par un réactif liquide, c'est l'adsorption. Ce défaut sera d'autant plus important que le réactif aura une porosité plus grande. La technique indiquée ci-dessus le réduit au minimum en désorbant le produit pratiquement sous vide (au moyen de la pompe de Töppler).

Pour le perchlorate et l'ascarite la désorption est facile, il n'en est pas de même pour l'hopcalite qui est un produit de grande porosité. Malgré cet inconvénient son emploi est plus rapide et plus agréable que la fixation de l'oxygène sur du cuivre chauffé.

Précision.

Dans les appareils d'analyse physique par fractionnement, on cherche à isoler les constituants un à un et à mesurer les volumes respectifs avec précision. La mesure du volume est excellente, mais le gaz est en général impur, car le fractionnement est imparfait.

Dans l'analyse chimique, et particulièrement dans le cas envisagé, l'absorption peut être considérée comme parfaitement sélective, mais la pression partielle du gaz cherché est obtenue par différence de 2 pressions élevées et voisines si la concentration est faible, ce qui est le cas le plus fréquent.

La précision dépendra :

- 1) de la précision de lecture des pressions ;
- 2) des corrections de température ;
- 3) du volume de gaz perdu pendant le transport d'une partie de l'appareil à l'autre ;
- 4) de la fraction de gaz n'ayant pas eu le temps de réagir ;
- 5) des différences entre l'état initial et l'état final du réactif : adsorption (sur laquelle influent aussi les variations de température).

Les pressions sont lues au 1/10 mm au moyen d'un cathétomètre, la température du mesureur est donnée par un thermomètre permettant d'apprécier le 1/10° C et des expériences ont montré que les erreurs dues aux pertes pendant le transport des gaz (de T_2 à M par exemple) sont négligeables. Les durées de contact ont été choisies suffisamment longues pour que la réaction puisse être considérée comme totale.

La précision des mesures sera donc limitée par les facteurs 1) et 5). Un calcul simple permet de connaître le premier, par contre l'expérience seule peut donner un ordre de grandeur du second. Comme il a déjà été dit, nos essais ont porté sur des mélanges de composition connue, contenant en proportions variables, ou ne contenant pas, le gaz susceptible d'être absorbé. Dans le cas de la vapeur d'eau et du gaz carbonique, et par conséquent dans le cas des combustions, les concentrations en % sont connues à 0,1 % près.

Pour le dosage de l'oxygène, elles ne sont connues qu'à 0,5 % près ; en effet la haute porosité de l'hopcalite rend son dégazage plus capricieux. Mais la moyenne de plusieurs résultats successifs permet d'avoir une précision bien supérieure ; en effet, si une petite quantité de gaz a été retenue dans l'une des expériences, elle sera retrouvée à la suivante. À une approximation par excès succédera une approximation par défaut. La moyenne de 6 analyses d'air nous a donné la teneur en oxygène de 20,95 % (la seconde décimale n'est donnée qu'à titre indicatif)

Durée.

Nous n'avons indiqué que les durées de contact. Pour donner une idée de l'ordre de grandeur du temps demandé pour une analyse quelconque nous donnons ci-dessous la durée des opérations élémentaires.

Passage des gaz sur un absorbant . . .	30 mn.
Combustion sélective sur CuO	30 —
Combustion sur platine	15 —

Conclusion.

Nous avons cherché à mettre au point un appareil précis permettant de doser la vapeur d'eau le gaz carbonique et l'oxygène, au moyen de réactifs solides stables, sans tension de vapeur. Les combustions se font sur l'oxyde de cuivre (hydrogène, oxyde de carbone) et sur fil de platine (autres combustibles).

Trois types d'analyses sont possibles :

a) Analyse d'un mélange contenant : H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , O_2 , N_2 .

b) Dans un mélange incomplètement brûlé : dosage de la vapeur d'eau, du gaz carbonique et du carbone total et de l'hydrogène total des imbrûlés, ainsi que la variation de volume pendant leur combustion. Dosage de l'oxygène résiduel en fin d'analyse.

c) Dans le cas d'un gaz combustible pur ou d'un mélange de gaz combustibles : variation de volume pendant la combustion ; carbone total ; hydrogène total ; oxygène nécessaire à la combustion.

Cet appareil, joint à une méthode de fractionnement physique préalable, est plus particulièrement destiné à l'analyse des mélanges gazeux en cours de combustion.

Manuscrit reçu le 7 mars 1949.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Technical Gas Analysis by LUNGE (1934), p. 165-175.
BAMFORD and BALDWIN. *J. of. Chem. Soc.*, 1942 (1), p. 26.
- (2) Technical Gas Analysis, p. 177.
KÜCHLER. *Z. Phys. Chem.*, 1943, **53** B, 307-319.
KÜCHLER und WELLER. *Z. Mikrochem.*, **26** (1939), 44.
- (3) Traité de chauffage T. I. (1941), M. VERON. Technical Gas Analysis. Appareil de HALDANE p. 66.
- (4) Technical Gas Analysis, Appareil de BONE et WHEELER, p. 70.
Technical Gas Analysis, Appareil de BONE et NEWITT, p. 75.
GOÖDERHAM, *J.S.C.I.*, 1938, **57**, p. 388-395.
- (5) G. F. SMITH. *Ind. a. Eng. Chem.*, **19**, 411, 1927.
- (6) J. S. BUCK. *Ind. a. Eng. Chem.*, **18**, 1321 (n° 12, décembre 1926).
- (7) LAMB. SCALIONE EDGAR. *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 738, 1922.
ROGERS PIGGOT JENNINGS. *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1973, 1921.
MERILL SCALIONE. *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1982, 1931.
- (8) I. W. FAY, A. F. SEEKER LANE FERGUSON. *Polyt. Eng. Brooklyn.*, **10**, 72, 1910.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	II
--------------------	----

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE DIRECTE DE L'INFLAMMATION SPONTANÉE DE L'ACÉTAL DIÉTHYLIQUE

Méthode et appareillage	13
Diagrammes d'inflammation des mélanges air-acétal diéthylique à 2,7 %	14
— — — — — à 2 %	16
— — — — — à 1 %	20
— — — — — à 4,5 %	21
Déplacement du diagramme en fonction de la concentration	21
Étude de l'influence du gaz inerte	22
Diminution de la pression partielle d'azote	22
Substitution de l'argon à l'azote atmosphérique	23
Interprétation	23
Étude d'un pyromètre de diamètre supérieur	23
Précision des mesures. — Discussion	25

SECONDE PARTIE.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DE L'ACÉTAL DIÉTHYLIQUE

Méthode et appareillage	27
Flammes froides	29
Étude de la flamme froide	29
Évolution du phénomène avec la pression	30
Évolution du phénomène avec la température	30
Étude de l'influence de l'azote	33
Étude des périodes d'induction. — Énergie d'activation et coefficient de température	35
Précision des mesures de A, E, n	40
Oxydation lente et flammes normales	41
Évolution du phénomène avec la température	41
Étude de la vitesse de réaction en fonction du temps	44
Comparaison avec d'autres combustibles	44
Étude de la flamme	45
Étude des périodes d'induction. — Détermination de E et n	45
Détermination du coefficient de température	46

TABLE DES MATIÈRES

Flammes à long retard.....	48
Passage des flammes normales aux flammes à long retard.....	50
Étude de la flamme.....	50
Étude de la formation de l'oxyde de carbone.....	50
Étude des périodes d'induction.....	53
Contractions en cascades.....	53
Étude de la disparition du domaine.....	54
Discussion des mesures.....	55
Conclusion.....	56
Bibliographie.....	58

DEUXIÈME THÈSE

MISE AU POINT D'UN NOUVEL APPAREIL D'ANALYSE DES GAZ

Introduction	61
Principe et description de l'appareil.....	61
Mode opératoire.....	63
Résultats, précision.....	64
Conclusion et bibliographie.....	66

